



Raquel Garrão Cunha

Licenciada em Conservação - Restauro

Estudo da Dessalinização de Objetos Arqueológicos de Liga Ferrosa por Imersão em Sulfito Alcalino

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro

Orientador: Professor Rui J.C. Silva, FCT-UNL
Co-orientador: Dr. Matthias Tissot, Archeofactu
Co-orientador: Dra. Margarida Santos, MNA

Júri:

Presidente: Professora Doutora Maria João Seixas de Melo
Arguente: Professor Doutor Fernando Pina
Vogal: Professor Rui J. C. Silva



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2015

Raquel Garrão Cunha

Department of Conservation and Restoration

Master degree in Conservation and Restoration

Estudo da Dessalinização de Objetos Arqueológicos de Liga Ferrosa por Imersão em Sulfito Alcalino

**Dissertation presented at Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade
Nova de Lisboa. In performance of the requirements for the Master degree in
Conservation and Restoration**

Supervisor: Professor Rui J. C. Silva

Co-supervisor: Dr. Matthiast Tissot

Co-supervisor: Dra. Margarida Santos

September 2015

Estudo da Dessalinização de Objetos Arqueológicos de Liga Ferrosa por Imersão em Sulfito Alcalino

Copyright © Raquel Garrão Cunha, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador Professor Rui Silva, por me demonstrar um novo gosto na arqueometalurgia, por todo o incentivo, simpatia, atenção e constante disponibilidade ao longo de toda esta fase. Gostaria igualmente de demonstrar o meu reconhecimento aos co-orientadores Dr. Matthias Tissot (Archeofactu) e Dra. Margarida Santos (Museu Nacional de Arqueologia), pela constante recetividade, cooperação e apoio.

Um fundamental agradecimento ao Dr. João Coelho (Centro Nacional de Arqueologia Náutica e Subaquática, CNANS) que se disponibilizou com informações imprescindíveis para o desenvolver da dissertação e na ajuda da recolha de objetos arqueológicos vantajosos para o fim em vista. Neste intuito, gostaria também de agradecer a ajuda indispensável do Dr. Pedro Barros (Centro Nacional de Arqueologia Náutica e Subaquática, CNANS/Direção Geral do Património Cultural, DGPC) na recolha das cavilhas da Rampa dos Escaleres Reais da Cordoaria.

Para além disso, uma grande gratulação ao Professor Rui Igreja (Departamento de Ciências dos Materiais, FCT-UNL) no fornecimento do sensor de humidade, sem o qual não teria sido possível desenvolver uma parte importante do trabalho. À Professora Sara Frago (Departamento de conservação e Restauro, FCT-UNL) por me impulsionar nesta direção e gosto pelo mundo dos metais, à Dra. Rita Matos (MNA) pela simpatia e suporte. Queria também agradecer a todos os professores que cooperaram ao longo de todo o curso para a minha formação e interesse na área de conservação e restauro.

A todos os meus colegas pelo suporte e força conjunta, demonstrando uma constante união ao ultrapassar todo este percurso da universidade.

Aos meus amigos das minhas duas vidas: os que sempre me apoiaram em São Miguel e continuam a percorrer este caminho comigo e aos novos amigos que ganhei e sempre guardarei.

Finalmente, a toda a minha família por todo o apoio, carinho, por tudo. Em especial aos meus pais pela força e orgulho e por me disponibilizarem esta oportunidade, sem os quais teria sido impossível.

Resumo

A dessalinização é de extrema importância para a estabilização de objetos arqueológicos ferrosos contaminados por sais, principalmente quando estes envolvem cloretos, dado desencadearem um significativo aumento na sua velocidade da corrosão. Este processo de degradação pode resultar em destacamentos importantes no objeto (com perda de informação sobre a sua superfície) ou mesmo numa perda total do seu núcleo metálico.

De entre os processos de dessalinização, o método do sulfito alcalino é dos mais praticados, exatamente por ser eficaz na remoção de cloretos, de baixo custo de implementação e de relativa fácil aplicação, ao contrário de outros métodos também igualmente eficazes.

Até ao momento não existe no laboratório de metais do Departamento de Conservação e Restauro da Faculdade de Ciências e Tecnologia um processo eficaz de dessalinização para objetos arqueológicos à base de ferro contaminados com cloretos, estando este tipo de intervenção também ausente em muitos laboratórios de conservação que lidam com este tipo de materiais.

Assim, através de um estudo e experimentação do método do sulfito alcalino, pretendeu-se adquirir alguma prática neste processo de dessalinização, implementá-lo no laboratório (construção de protótipo(s)) a custos acessíveis e, paralelamente, testar a sua eficácia.

Palavras-chave: conservação, estabilização, dessalinização, cloretos, sulfito alcalino, objetos arqueológicos, ferro forjado, ferro fundido, aço

Abstract

Desalinization is of extreme importance for the stabilization of archaeological iron objects contaminated by salts, especially when these involve chloride, as they originate a significant increase in its corrosion velocity. This degradation process may result in important detachments of the object (with surface information loss) or even in a total loss of its metallic nucleus.

Within the desalinization processes, the alkaline sulfite method is one of the most used, exactly for being effective in chloride removal, of minimum cost and relatively easy management, unlike other equally effective methods.

Until this moment there is not an effective desalinization process for chloride contaminated archaeological iron objects in the metal laboratory of the Conservation and Restoration Department in Faculdade de Ciências e Tecnologia, and in many conservation laboratories that deal with these kind of materials.

Thus, through a study and experimentation of the alkaline sulfite method, it was intended to acquire some practice in this process, implement it at the lab (prototype) at reasonable cost and, test its effectiveness.

Keywords: conservation, stabilization, desalinization, chlorides, alkaline sulphite, archaeological objects, wrought iron, cast iron, steel

Índice de Conteúdos

Agradecimentos	iv
Resumo.....	vi
Abstract	viii
Índice de Conteúdos.....	x
Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas.....	xiv
1. Introdução	1
1.1. Objetivo do Trabalho.....	1
1.2. Objetos ferrosos contaminados com cloretos	2
1.3. Seleção do método de dessalinização.....	5
1.4. Método do Sulfito Alcalino.....	6
2. Materiais e Método Experimental	9
2.1. Material arqueológico	9
2.2. Metodologias	12
2.2.1. Montagens e soluções aquosas.....	12
2.3. Dessalinização	14
2.4. Determinação da concentração de cloretos	16
2.5. Câmara de nevoeiro	16
3. Resultados e discussão	19
3.1. Dessalinização A1	19
3.2. Dessalinização A2	20
3.3. Dessalinização B	21
3.4. Testes na câmara de nevoeiro	25
3.5 Considerações finais.....	27
4. Conclusões.....	29
Referências.....	30
Anexo 1.....	33
Anexo 2.....	44
Anexo 3.....	49

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Diagrama ilustrativo da separação das regiões anódicas (oxidação do metal) e catódicas (redução do oxigénio) num ferro submerso ou enterrado. O cátodo permanece próximo da interface dos óxidos de ferro melhor condutores (p.ex. magnetite, Fe_3O_4) e os óxidos de ferro não condutores (p.ex. oxi-hidróxidos, FeOOH), enquanto o ânodo situa-se na interface metal/corrosão (Selwyn, L. S., 1999).

Figura 1.2 – Indícios de *iron sweating* com gotículas ocas e secas num prego de ferro forjado (L. S. Selwyn, *The corrosion of Excavated Archaeological Iron with Details on Weeping and Akaganéite*, 1999).

Figura 1.3 – a) SEM de akaganeite num fragmento de ferro; b) desenho por Robert Barclay da akaganeite (L. S. Selwyn, *The corrosion of Excavated Archaeological Iron with Details on Weeping and Akaganéite*, 1999).

Figura 1.4 – Demonstração da aceleração da reação da corrosão por cloretos numa ferradura, em a) Março de 2006 e b) Setembro de 2006 (Swiss National Museum, 2006).

Figura 1.5 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O (adaptado de Almeida, M. Elisabete., 1997).

Figura 2.1 – Dimensões do a) objeto 1, b) objeto 2 e c) de uma cavilha retirada da Rampa dos Escaleres.

Figura 2.2 – Provetes retirados da cavilha recolhida da escavação da Rampa dos Escaleres com a devida identificação.

Figura 2.3 – Secção longitudinal (objetiva de 20x) e secção transversal (objetiva de 10x) da cavilha observada por microscopia ótica em campo claro.

Figura 2.4 – Secção longitudinal (objetiva de 10x) da cavilha observada por microscopia ótica em campo escuro.

Figura 2.5 - Secção transversal (objetiva de 50x) da cavilha e respetivas camadas de corrosão (microscópio ótico Leica DMI5000M, luz polarizada).

Figura 2.6 – Esquema da montagem A para dessalinização por imersão em sulfito alcalino.

Figura 2.7 – Aspeto final da montagem A usada na dessalinização por imersão em sulfito alcalino.

Figura 2.8 – Seringas de alimentação (100 ml) com as respetivas soluções e amostras da cavilha, imediatamente após carregadas. B1) solução equimolar (0,5M) de sulfito alcalino; B2) 0,1M/0,005M (NaOH/Na₂SO₃) de sulfito alcalino; B3) 0,5M de NaOH; B4) água desionizada.

Figura 2.9 – Seringas da montagem B colocadas na vertical numa estufa a 60 °C.

Figura 2.10 – Esquema da câmara de nevoeiro (HortTechnology, Jan./Mar. 1992).

Figura 2.11 - Câmara de nevoeiro construída.

Figura 2.12 – Leitura da humidade relativa da câmara de nevoeiro com o dispositivo HIH-3610 da Honeywell®.

Figura 2.13 - Objeto destinado ao teste da câmara, a) antes e b) depois de 41 dias na câmara de nevoeiro.

Figura 2.14 – Indícios de *iron sweating* e gotículas sólidas e ocas no Obj.A exposto à câmara de teste.

Figura 3.1 – – Evolução da concentração de cloretos no banho da amostra do objeto 1, dessalinização A1 (ver Tabela A2.2, anexo 2).

Figura 3.2 – Amostra do objeto 1 a) antes de ser submetido à dessalinização e b) após dessalinização A1.

Figura 3.3 – Evolução da concentração de cloretos nos banhos da amostra do objeto 2 para a dessalinização A2 (ver Tabela A2.3, anexo 2).

Figura 3.4 – Amostra do objeto 2 a) antes de ser submetido à dessalinização e b) após dessalinização, A2, onde se observa um filme esbranquiçado envolvendo parte do objeto.

Figura 3.5 – Curva de quantidade total de cloretos extraídos dos provetes (cavilha séc XVIII), em função do tempo em dias, nas soluções B1) sulfito alcalino equimolar 0,5M, B2) 0,01M NaOH / 0,005M Na₂SO₃, B3) NaOH e B4) água desionizada (millipore).

Figura 3.6 – Amostra B1 da solução B1 da primeira dessalinização.

Figura 3.7 – Amostra B2 da solução B2 da primeira dessalinização.

Figura 3.8 – Amostra B3 da solução B3 da primeira dessalinização.

Figura 3.9 – Amostra B4 da solução B4 da primeira dessalinização.

Figura 3.10 – Amostras das soluções B1 a B4 retiradas do 1º banho.

Figura 3.11 – Soluções B1 a B4 após a) 24 horas e b) 43 dias no 1º banho.

Figura 3.12 – Soluções B1 a B4 c) passadas 24 horas e d) 18 dias no 2º banho.

Figura 3.13 – Amostras do objeto 1 sujeito à câmara de teste, a) sem tratamento e, b) e c) sujeito à dessalinização A1 (amostra após corte transversal para observação do seu núcleo metálico).

Figura 3.14 – Amostras do objeto 2 a) sem tratamento e b) sujeito a dessalinização após exposição à câmara de teste.

Figura 3.15 – Face a) transversal e b) longitudinal superior da amostra de referência da cavilha (sem tratamento) e c) amostra após 24 horas na câmara de teste.

Figura 3,16 – Aspeto da pátina esbranquiçada a) após recolha do objeto da solução e b) após limpeza mecânica, passagem por água e secagem na estufa.

Figura 3.17 - Imagens de SEM do filme desenvolvido na solução de hidróxido de sódio e sujeito a análise por SEM-EDS.

Figura A1.1 – Esquema das dimensões do Humidity Sensor.

Figura A1.2 – Imagem (acima) e espectro de raios X correspondente à região analisada por SEM-EDS.

Figura A1.3 – Imagem (acima) e espectro de raios X correspondente à região analisada por SEM-EDS.

Figura A3.1 – Cavilha recolhida (catalogada como B26) no local de recolha ainda na madeira.

Figura A3.2 – Preparação do molde de borracha de silicone para reprodução da tampa para selar o recipiente da primeira montagem (dessalinização A1 e A2).

Figura A3.3 – Método adotado para posterior colocação da tampa no copo: copo com o tamanho desejado, seguro por uma coluna sobre a borracha em cura.

Figura A3.4 – Tampa vulcanizada para selagem do copo com dois furos para encaixe de um termómetro e coluna de condensação.

Figura A3.5 – Bases plásticas utilizadas como separador do agitador magnético do objeto imerso: a) adaptada de uma tampa de café (polipropileno) e b) rede.

Figura A3.6 – Kit Chlorid-Test da Aquamerck®: Cl-1 1,5-Diphenylcarbazone, Cl-2 Ácido Nítrico e Cl-3 solução titulante de nitrato de mercúrio (II).

Figura A3.7 – Armazenamento das tomas das soluções para análise.

Figura A3.8 – Preparação da solução de ácido bórico, com adição de soda cáustica a 10% até o pH atingir os 7 valores.

Figura A3.9 – Aspeto da coloração da solução a) após adição de ácido nítrico e b) após titular nitrato de mercúrio (II).

Figura A3.10 – Aparelho medidor de condutividade, Precision Meter PM 2000 da IMO®.

Figura A3.11 – Soluções de água desionizada e 0,5M de NaOH da Eka, utilizada nas dessalinizações, e da PANREAC (qualidade ICS-PA ISSO) para comparação.

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Peso das amostras e quantidade de solução a utilizar (tendo por base o material e quantidade de tomas a efetuar)

Tabela 3.1 – Resumo de dados e resultados para a dessalinização A1

Tabela 3.2 – Resumo de dados e resultados para a dessalinização A2

Tabela 3.3 – Evolução da concentração de cloretos do 1º banho por análise de cromatografia iónica.

Tabela 3.4 – Evolução da concentração de cloretos do 1º banho por análise de cromatografia iónica.

Tabela 3.5 – Evolução da concentração de cloretos do 1º banho por análise de cromatografia iónica.

Tabela 3.6 – Evolução da concentração de cloretos do 1º banho por análise de cromatografia iónica.

Tabela A1.1 – Resultados das análises por SEM-EDS respeitantes ao espectro de raios X exibido acima.

Tabela A1.2 – Resultados das análises por SEM-EDS respeitantes ao espectro de raios X exibido acima.

Tabela A2.1 – Relação entre quantidade de água desionizada e dos solutos NaOH e Na₂SO₃

Tabela A2.2 – Evolução da concentração de cloretos em mg/l, de amostras retiradas da dessalinização A1, analisadas pelo kit Chlorid-Test

Tabela A2.3 – Evolução da concentração de cloretos em mg/l, de amostras retiradas da dessalinização A2 (Banho 1 e 2), analisadas pelo kit Chlorid-Test

Tabela A2.4 – Concentração total de cloretos extraídos no primeiro e segundo banho das soluções B após 43 e 35 dias, respetivamente, imersos na estufa a 60 °C

Tabela A2.5 – Duração do banho em água destilada: do objeto 1 após a dessalinização A; do objeto 4 após primeira e segunda dessalinização (B); dos provetes 1, 2, 3 e 4 da cavilha, após serem submetidos às diferentes soluções (dessalinização C)

Tabela A2.6 – Valores do pH da solução ao longo da adição dos diferentes componentes do kit Chlorid-Test

Tabela A2.7 – Quantidade de iões Cl⁻ adicionados por cada soluto em 100 ml de solução de sulfito alcalino

Índice de abreviaturas

CNANS Centro Nacional de Arqueologia Náutica e Subaquática

DCM Departamento de Ciência dos Materiais

DCR Departamento de Conservação e Restauro

EDP Energias de Portugal

FCT Faculdade de Ciências e Tecnologia

MNA Museu Nacional de Arqueologia

mS miliSiemens

n.d. não detetado

ppm parts per million

séc. século

T Temperatura

UNL Universidade Nova de Lisboa

1. Introdução

1.1. Objetivo do Trabalho

O presente trabalho tem como objetivo a aplicação e experimentação do método do sulfito alcalino como processo de dessalinização de objetos arqueológicos à base de ligas ferrosas (tais como, ferros forjados, aços ou ferros fundidos) de forma a poder implementar este processo no Departamento de Conservação e Restauro (DCR) da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) da Universidade Nova de Lisboa (UNL). O objetivo cinge-se na eficácia, simplicidade e baixo custo de implementação do método, tornando-o muito adequado para aplicação pelos estudantes de Conservação e Restauro da UNL ou, fora da universidade, em museus e outros laboratórios que lidem com objetos arqueológicos ferrosos de pequenas dimensões e não se justifique a utilização de alternativas mais dispendiosas. Pretende-se no final deste trabalho apresentar um protótipo para aplicação do método, bem como uma solução prática que vise testar a estabilização conseguida.

A dessalinização consiste na remoção de sais de uma determinada solução ou objeto. No presente caso, interessa-nos a extração dos mesmos em objetos metálicos apresentando uma razoável camada de alteração (camada de corrosão). Para tal, existem diferentes métodos, sendo os mais económicos baseados na imersão prolongada do(s) objeto(s) numa solução aquosa adequada. A extração de sais dos ferros é de extrema importância, pois, enquanto estes permanecerem submersos ou enterrados podem concentrar sais nas suas camadas de alteração que posteriormente irão facilitar a sua corrosão. De entre os sais mais perigosos, destaca-se aqui os que incluem na sua composição halogenetos e, de entre estes, os cloretos em particular.

A importância dos cloretos deve-se à sua maior frequência em muitos meios naturais (como na água do mar e em alguns solos mais salgados); elevada densidade de carga elétrica (negativa) do anião, da qual resulta uma elevada afinidade para os metais (materiais eletropositivos); e do seu pequeno raio iónico, o que lhes confere uma elevada mobilidade em solução aquosa, facilitando a sua incorporação na camada de corrosão dos objetos durante o período em que permaneceram imersos ou enterrados. Em geral, esta contaminação ocorre profundamente na camada de corrosão em evolução, encontrando-se as maiores concentrações de cloretos na interface do metal com a camada de corrosão (Selwyn, L. S., 1999). Dependendo da sua concentração, estes objetos após recolhidos do meio em que foram encontrados poderão sofrer uma rápida corrosão se expostos a ambientes arejados e relativamente húmidos (Rimmer, Melanie, 2012). As novas condições irão destruir os equilíbrios químicos locais (mais anaeróbicos) que antes da sua remoção do local estavam praticamente conseguidos e determinavam uma corrosão mais lenta.

Para a seleção do método de dessalinização por processos aquosos, foram tidos em conta os diversos estudos bibliográficos comparativos da eficácia das diferentes técnicas, havendo aqui um consenso na utilização de soluções aquosas alcalinas, com especial destaque para o método de sulfito alcalino e para os processos de eletrólise (Oddy, Andrews, 1987). Como a eletrólise

obriga a uma monitorização mais complexa e a um maior custo de implementação do processo, selecionou-se para o presente objetivo o método do sulfito alcalino.

Definido o método de dessalinização a adotar, pretende-se desenvolver um conjunto de montagens consideradas apropriadas à sua aplicação, bem como à posterior avaliação da estabilidade do material intervencionado. Num estudo paralelo, visando comparar a eficácia da solução de sulfito alcalino utilizado com outras soluções aquosas, adaptar-se-á a metodologia utilizada por João Coelho (CNANS) e apresentada na sua dissertação de mestrado. Para o efeito, utilizar-se-ão soluções aquosas diferentes, incluindo a solução de sulfito alcalino de referência, na dessalinização de amostras de ferros arqueológicos comparáveis.

1.2. Objetos ferrosos contaminados com cloretos

Para perceber a importância da extração de cloretos nas ligas ferrosas, é necessário compreender o estado de um objeto contaminado. Como já referido, os objetos em ligas de ferro quando expostos a certos ambientes, acumulam sais. Nessas condições a corrosão do ferro catalisada por cloretos vai agravar-se quando este é exposto a ambientes arejados e húmidos.

Segundo alguns estudos (Turgoose, S., 1982) concluiu-se que os iões cloreto têm uma concentração mais elevada junto ao núcleo metálico (devido à afinidade do ião Cl^- com o ião Fe^{2+}), pelo que, os iões cloreto vão afetar a reação anódica do ferro (ver Figura 1.1), ou seja, vão aumentar a velocidade da reação com o aumento da sua concentração, mesmo quando outros fatores (pH, reações catódicas) se mantiveram. Esta condição de corrosão mais ativa pode ser explicada pela acumulação de cloretos de ferro (Fe[II]), tais como FeCl_2 ou, mais genericamente, $[\text{Fe}(\text{OH})_m\text{Cl}_n]^{(2-m-n)+}$, na proximidade da interface metal/corrosão (Selwyn, L. S., 1999).

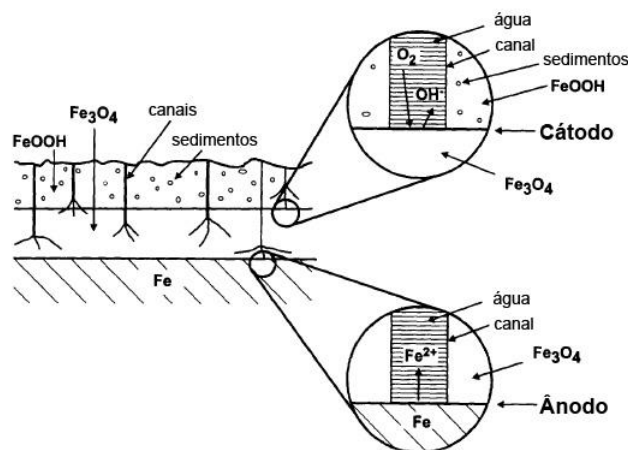
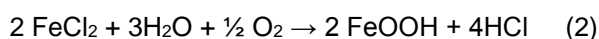
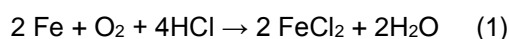


Figura 1.1 – Diagrama ilustrativo da separação das regiões anódicas (oxidação do metal) e catódicas (redução do oxigénio) num ferro submerso ou enterrado. O cátodo permanece próximo da interface dos óxidos de ferro melhor condutores (p.ex. magnetite, Fe_3O_4) e os óxidos de ferro não condutores (p.ex. oxi-hidróxidos, FeOOH), enquanto o ânodo situa-se na interface metal/corrosão (Selwyn, L. S., 1999).

De entre os estratos de corrosão do ferro, salienta-se a camada mais interna, negra, essencialmente composta por magnetite (Fe_3O_4), ou seja, constituída por $\text{Fe}[\text{II}]$ e $\text{Fe}[\text{III}]$. Esta camada, embora mais densa que a ferrugem (produtos de corrosão maioritariamente compostos por $\text{Fe}[\text{III}]$) e relativamente protetora, apresenta na sua estrutura canais (como sejam, fissuras) que facilitam a continuação da corrosão quando o objeto permanece em condições menos passivantes, por adsorção de mais água por capilaridade com consequente renovação da solução aquosa nas regiões mais interiores. Entende-se como condições menos passivantes, ou seja mais ativas, as condições de pH e de potencial eletroquímico (o potencial depende do grau de arejamento da solução) em que os produtos de corrosão são mais solúveis, não contribuindo o desenvolvimento da corrosão num bloqueio (selagem) tão eficaz dos canais existentes.

O ciclo de corrosão num objeto recuperado e exposto a condições desfavoráveis resulta na corrosão ativa do material. Este ciclo em objetos contaminados por cloretos pode ser descrito pelas seguintes reações químicas:



Normalmente, esta condição de corrosão distingue-se pelo desenvolvimento do designado *iron sweating* (a superfície apresenta um aspeto molhado), e, em casos mais graves, pela formação de akaganeite, precursora de importantes destacamentos de material (Selwyn, L. S., 1999). O *iron sweating* identifica-se pela presença de áreas com aspeto gotejante e húmido (o FeCl_2 , é um sal muito higroscópico) sobre um fundo mais escuro (ver Figura 1.2). Em períodos secos podem ainda surgir pequenas gotículas sólidas e ocas como resultado da precipitação de FeOOH por hidrólise e oxidação de Fe^{2+} ou hidrólise de Fe^{3+} sob a superfície das gotículas antes existentes (Selwyn, L. S., 1999). Ainda em ambientes secos, podem também precipitar ao seu redor sais, mais ou menos hidratados de FeCl_2 , tais como $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (HR <55%) ou $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (HR <15%) (Selwyn, L. S., 1999).

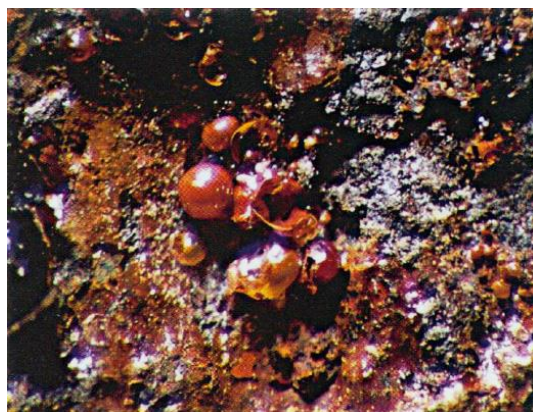


Figura 1.2 – Indícios de *iron sweating* com gotículas ocas e secas num prego de ferro forjado (L. S. Selwyn, *The corrosion of Excavated Archaeological Iron with Details on Weeping and Akaganéite*, 1999).

Frequentemente, em objetos mais contaminados com cloretos e expostos a ambientes arejados e relativamente húmidos, o principal composto desenvolvido é um oxi-hidróxido de ferro conhecido por Akaganeite (β -FeOOH). Este produto desenvolve-se em partículas alongadas com estrias longitudinais (Figura 1.3) que irrompem da interface do metal com a camada de corrosão.

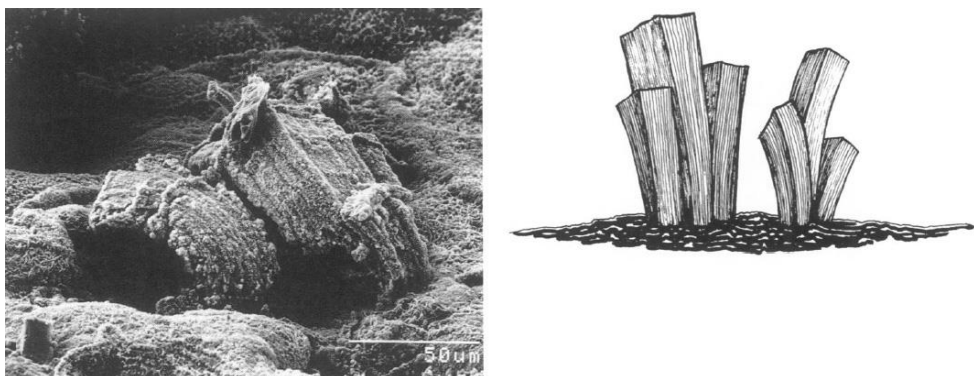


Figura 1.3 – a) SEM de akaganeite num fragmento de ferro; b) desenho por Robert Barclay da akaganeite (L. S. Selwyn, *The corrosion of Excavated Archaeological Iron with Details on Weeping and Akaganéite*, 1999).

Nestes ferros mais contaminados, a corrosão pode ser ativada mesmo para valores de humidade relativa considerados seguros (cerca de 15%) (Rimmer, Melanie, 2012) e, com o seu desenvolvimento, criar tensões internas nas interfaces existentes, que vão resultar na rutura e eventuais destacamentos de material. É o exemplo, a ferradura apresentada na Figura 1.4, muito contaminada com cloretos, que apenas num espaço de seis meses apresentou uma significativa corrosão ativa, resultando em numerosos fragmentos de material.



Figura 1.4 – Demonstração da aceleração da reação da corrosão por cloretos numa ferradura, em a) Março de 2006 e b) Setembro de 2006 (Swiss National Museum, 2006).

1.3. Seleção do método de dessalinização

Resumem-se aqui os métodos mais frequentemente utilizados na extração de cloretos em ligas ferrosas, sendo estes: lavagens prolongadas em soluções aquosas alcalinas, conseguidas pela adição de bases fortes, tais como NaOH e KOH (González, N. G., 2003); lavagens prolongadas em soluções alcoólicas (etanol ou metanol) com adições de LiOH (Koezuka, Takayasu, 1989); ionoforese, processo aquoso em que o objeto é imerso num eletrólito, sendo aconselhável uma solução básica, e em que este fica sujeito a um campo elétrico criado por 2 elétrodos inertes simetricamente polarizados (o campo elétrico estabelecido irá facilitar a remoção dos sais iônicos) (Stambolov, T., 1985); eletrólise, um processo onde o objeto é imerso num solução básica (normalmente conseguida por adições de NaOH, KOH ou Na₂CO₃) e irá constituir o cátodo (elétrodo a um potencial mais negativo que permite, por redução dos produtos de Fe [III] - tais como os oxi-hidróxidos de Fe - para magnetite, uma mais eficaz remoção dos cloretos e outros aniões), sendo o ânodo constituído por um elétrodo quimicamente inerte (Guilminot, Elodie, 2007); fluxos de soluções aquosas alcalinas (pH ~12) críticas ou subcríticas (130 a 230 °C a 221 bar) que contribuem para reduzir a viscosidade, a densidade e a tensão superficial da solução utilizada (Gonzalez, N. G, 2007); e os processos de redução galvânica, normalmente com zinco em soluções de NaOH. Como se vê, em todos estes processos preferem-se as soluções alcalinas. De modo geral, esta escolha é explicada por estas soluções mais básicas facilitarem a permuta entre os aniões Cl⁻ e OH⁻, facilitando a extração de cloretos (Schmutzler, Britta, 2006) e criarem condições mais passivas para o Fe (Volfovsky, Claude, 2011), conforme se pode verificar pelo diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O da Figura 1.5. O efeito de dessalinização por OH⁻, para os cloretos incorporados na estrutura cristalina do oxi-hidróxido de Fe, pode ser descrito pela seguinte equação:

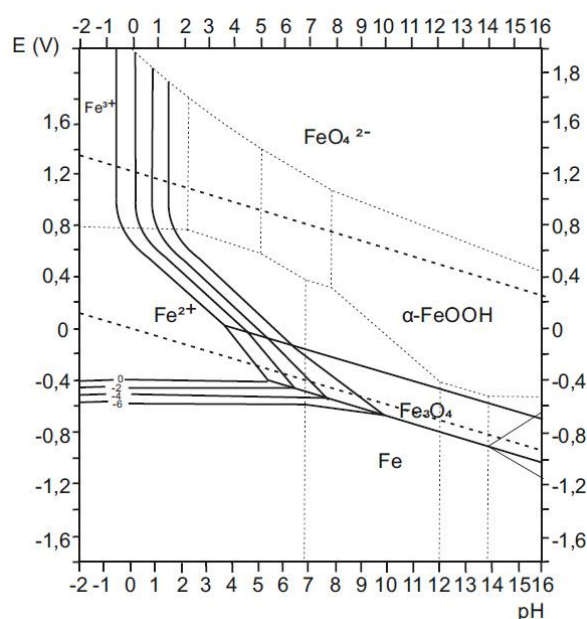
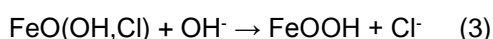


Figura 1.5 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O (adaptado de Almeida, M. Elisabete., 1997).

Os tratamentos em meios alcalinos fortes não podem ser utilizados arbitrariamente em peças compostas por outras ligas metálicas. Outros processos de dessalinização, não envolvendo soluções aquosas, e aplicados aos ferros são a manutenção dos objetos em atmosferas redutoras de hidrogénio gasoso ou sob plasmas obtidos por misturas redutoras de hidrogénio e árgon. Ambos os métodos só são considerados eficazes a altas temperaturas, ou seja, em condições em que haja uma sublimação significativa de cloretos (Barkman e Franzen, 1972; Patscheider e Vepek, 1986). Tal como a eletrólise, estes últimos processos envolvem a redução da ferrugem para magnetite, facilitando a libertação dos cloretos incorporados por sublimação. Acrescente-se que os processos que requerem temperaturas mais elevadas ($T > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) podem causar alterações microestruturais importantes em peças que ainda apresentem um núcleo metálico.

Dos métodos enumerados acima e de entre os que não requerem altas temperaturas ($T > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ para as ligas ferrosas), destacam-se pela sua eficiência na remoção de cloretos em objetos contendo espessas camadas de corrosão: a eletrólise praticada em soluções fortemente alcalinas, o método do sulfito alcalino e o uso de fluxos de soluções aquosas alcalinas em condições críticas ou subcríticas (Gonzalez, N.G., 2007; Oddy, Andrews, 1987). De entre estes três métodos, considerou-se o método do sulfito alcalino como o mais adequado ao fim em vista (destinado ao treino dos estudantes de conservação e restauro ou, fora da escola, útil em laboratórios com menores recursos ou que só pontualmente lidem com a necessidade de conservação de objetos arqueológicos ferrosos).

Sempre que possível, e antes de cada intervenção devem-se realizar os seguintes passos: executar uma limpeza mecânica superficial para remoção da camada mais rica em sedimentos, análise da eventual presença de material orgânico; submeter o objeto a radiografia(s) por raios X, para verificar se este ainda apresenta um núcleo metálico significativo; verificação quanto à estabilidade estrutural do objeto e eventual estabilização mecânica de fissuras ou fraturas com uma resina reversível, como seja a Technovit® 5071 (Schmidt-Ott, Katharina, 2006)¹; e pesagem do objeto para determinar quais os volumes de soluções requeridos (Schmidt-Ott, Katharina, 2006), para além de uma avaliação das suas dimensões, registo fotográfico e elaboração de uma memória descritiva da condição inicial do mesmo.

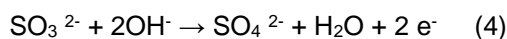
1.4. Método do Sulfito Alcalino

O método de sulfito alcalino consiste na imersão do(s) objeto(s) numa solução aquosa básica relativamente rica em iões sulfito (SO_3^{2-}). Esta solução, com baixa tensão superficial permite uma maior penetração da mesma na liga metálica e assim uma ação de dessalinização mais profunda do objeto (extração entre 97 a 99% de iões Cl^- (Al Zahrani, A., 1999). Esta solução é conseguida por adição de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfito de sódio (Na_2SO_3) em água desionizada, inserida com o objeto num recipiente selado para evitar a sua oxidação (oxidação do sulfito para

¹ Technovit® é normalmente utilizado para consolidar as peças antes de cada dessalinização por ter propriedades hidrofílicas

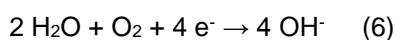
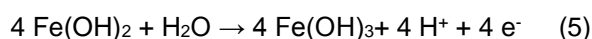
sulfato), mantida a uma temperatura próxima dos 60 °C e em constante agitação, de forma a conservá-la o mais homogênea possível, ou seja, de modo a garantir uma temperatura mais uniforme e facilitar a renovação, por convexão, da solução junto do objeto.

O íon sulfito poderá contribuir para um processo redutivo (Gilberg, M. R., 1982), segundo a semi-reação:



A remoção dos cloretos é facilitada por redução dos produtos de corrosão, em especial dos oxidróxidos de ferro, para uma mais estável e compacta magnetite Fe_3O_4 (Schmutzler, Britta, 2006), conseguindo-se assim uma remoção dos cloretos mais insolúveis (Schmidt-Ott, Katharina, 2006).

Segundo descreve João Coelho, o início do processo de estabilização ocorre somente quando a corrosão é interrompida pela passivação do metal. Os íões OH^- difundem-se através dos produtos de corrosão em direção ao núcleo metálico (alterando aqui o pH de ácido para alcalino), e reagem com os íões Fe^{2+} formando um precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Este composto é gradualmente oxidado e hidrolisado, desenvolvendo-se um filme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. A formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ poderá ser explicada pelas seguintes reações redox:



Este filme, se for formado na interface metal/corrosão, dificultará a continuação da corrosão. Deste modo, a concentração de Fe^{2+} diminui e os íões Cl^- passam a ser menos efetivos como contra-íões (Selwyn, L., 2004). Os íões Cl^- migram então mais facilmente para a solução, estabelecendo-se um fluxo de cloretos em direção à solução (North e Pearson, 1975; Weizhen e Chunchun, 2005).

Como se pode verificar pelos diagramas de Pourbaix para o sistema $\text{Fe-H}_2\text{O}$, em soluções alcalinas, a formação de um filme de oxidação dependerá fundamentalmente da concentração dos íões OH^- (valor do pH) e da concentração de O_2 dissolvido (associado ao valor do potencial).

A permeabilidade da camada de corrosão é outra condição influente na remoção de cloretos. Ou seja, se a permeabilidade aumentar, através da modificação destes produtos em compostos mais densos e menos volumosos (por exemplo através de processos de redução), haverá um aumento intensificado na remoção de Cl^- , considerando que alguns canais permanecerão descobertos, facilitando a permuta iônica (Coelho, João, 2010).

A dessalinização, função da taxa de remoção de cloretos, poderá exigir renovações da solução. Ou seja, quando a concentração de cloretos na solução estabiliza, dá-se a dessalinização por terminada e se estes valores se encontrarem altos, prossegue-se então com a imersão numa nova solução. No entanto, é também recomendável uma renovação da solução quando os valores de cloretos ainda se encontram relativamente baixos, pois, estes íões podem formar

complexos solúveis com os íons Fe(II) e Fe(III), impedindo a ação de passivação (Coelho, João, 2010).

O tratamento dá-se por concluído quando a concentração de íons cloreto estabiliza em valores baixos, <5ppm ($\approx 4,95$ mg/l) (Bertin e Loeper-Attia, 1999), <20 ppm ($\approx 19,97$ mg/l) (Watkinson, David, 2004) ou <100 ppm ($\approx 99,89$ mg/l) (North e Pearson, 1975).

Esta técnica na sua formulação original (North e Pearson 1975) baseia-se na imersão do(s) objeto(s) supostamente contaminados numa solução aquosa equimolar (0,5 M) de hidróxido de sódio (NaOH) e de sulfito de sódio (Na_2SO_3). No entanto, outros estudos sugerem que uma menor concentração de solutos poderá conferir o mesmo fim (e causar menos poluição) mas implicando um processo mais demorado (Schmidt-Ott, Katharina, 2006). As soluções mais diluídas e normalmente usadas são: 0,1M de NaOH para 0,05M de Na_2SO_3 e 0,1M de NaOH para 0,005M de Na_2SO_3 (Schmidt-Ott, Katharina, 2006).

Permanece a dúvida se o sulfito de sódio atua como um agente redutor dos compostos de Fe[III], como o FeOOH , para Fe_3O_4 ou, segundo publicações mais recentes (Schmutzler, Britta, 2006), se unicamente como um sequestrador de oxigénio.

2. Materiais e Método Experimental

2.1. Material arqueológico

Para o seguimento do trabalho, foi necessário a obtenção de materiais arqueológicos ferrosos contaminados com cloretos e com pouco valor histórico, de forma a testar-se com amostras equivalentes (obtidas por corte de um mesmo objeto ou fragmento) um estudo comparativo entre a(s) amostra(s) sujeita(s) à intervenção, e a amostra conservada como referência da condição inicial. Para as duas primeiras dessalinizações (A1 e A2) utilizaram-se restos de objetos fragmentados depositados no Museu Nacional de Arqueologia e sem contexto histórico definido (Figura 2.1). Os fragmentos utilizados foram seccionados transversalmente de forma a constituírem duas amostras com dimensões aproximadas. Para um segundo estudo (dessalinização B), visando testar a eficácia relativa do método, comparativamente a outras soluções, procurou-se utilizar um objeto recentemente recolhido (quimicamente ainda pouco afetado pela sua exposição ao ar) e com dimensões suficientes à extração de múltiplas amostras. Para tal conseguiu-se uma cavilha do séc. XVIII (Figura 2.1) de entre outras encontradas nas obras (então em curso) destinadas às novas instalações da Fundação EDP, situada na Rampa dos Escaleres da Real Cordoaria (Sarrazola, Alexandre, 2015), junto ao atual Museu da Electricidade (Lisboa). A cavilha utilizada estava catalogada com o número B26. Para esse estudo, obtiveram-se da cavilha 5 amostras com massas semelhantes (ver Tabela A2.4, anexo 2), sendo uma destas não intervencionada e destinada a testes complementares. As secções de corte expostas das amostras retiradas da cavilha (Figura 2.2) foram revestidas com Paraloid B44².

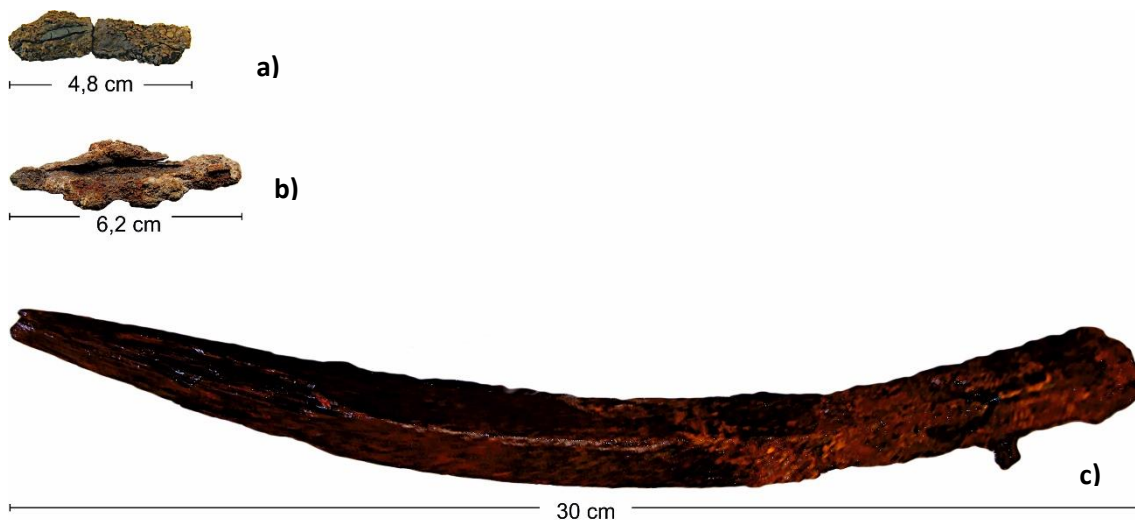


Figura 2.1 – Dimensões do a) objeto 1, b) objeto 2 e c) de uma cavilha retirada da Rampa dos Escaleres.

² Technovit® é utilizado por permitir a penetração da solução no objeto, no entanto, o que se pretende aqui é conferir uma camada protetora ao metal exposto pelos cortes, optando-se pelo Paraloid B44, por ser mais hidrofóbico e por não acidificar.



Figura 2.2 – Provetes retirados da cavilha recolhida da escavação da Rampa dos Escaleres com a devida identificação.

Ao contrário dos primeiros objetos experimentados, a cavilha recolhida apresentava um significativo núcleo metálico (camada de corrosão densa com cerca de 1 mm de espessura para secções transversais com aproximadamente 15 mm de lado), sendo por isso sujeita a uma caracterização microestrutural. Esta análise foi realizada num microscópio ótico à reflexão (Leica DMI5000M, ver anexo A1.8). Para esse efeito, foram preparadas metalograficamente duas secções perpendiculares da amostra de referência, uma segundo a secção longitudinal e outra segundo a secção transversal à dimensão maior da cavilha. A superfície polida até $\frac{1}{4}$ μm com pasta de diamante, foi sujeita a uma contrastação química com uma solução de “Nital” a 10% (solução de ácido nítrico em etanol). Esta solução é adequada a um ataque químico que vise realçar as fronteiras de grão em materiais à base de ferro pouco ligados. A secção longitudinal, quando observada em campo claro (Figura 2.3), revelou uma matriz metálica (fase α -Fe) constituída por um fino grão equiaxial, ou seja, uma morfologia característica de uma estrutura recristalizada, provavelmente em resultado de processos de deformação por forjagem a quente (tratamento termomecânico frequente para o trabalho de ligas ferrosas). A estrutura de grão equiaxial da fase metálica é destacada por observação em campo escuro (Figura 2.4). Por outro lado, observam-se restos de escórias (Figura 2.3), incorporados na estrutura metálica e alongadas segundo a direção longitudinal da cavilha (direção de maior alongamento), o que define este material como sendo um típico ferro forjado.

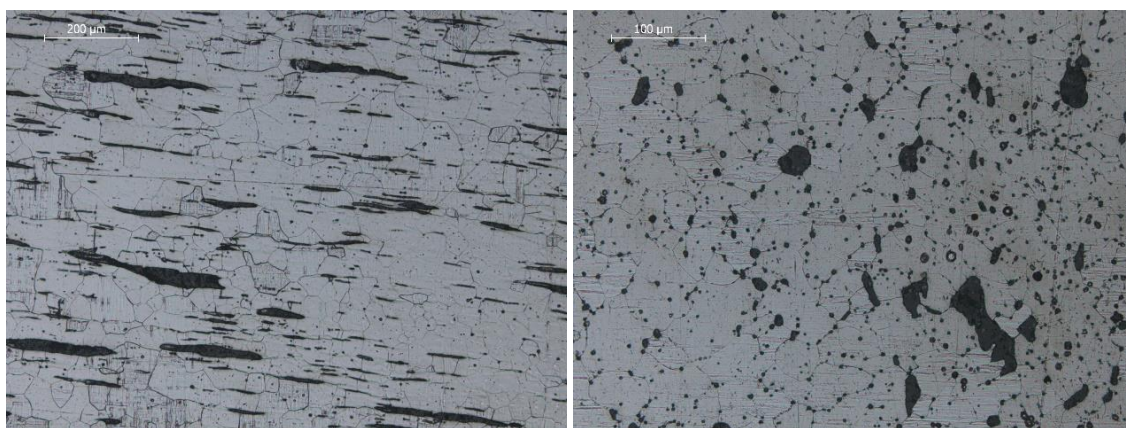


Figura 2.3 – Secção longitudinal (objetiva de 20x) e secção transversal (objetiva de 10x) da cavilha observada por microscopia ótica em campo claro.

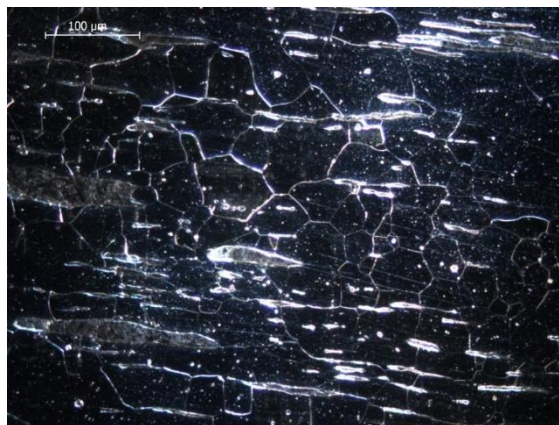


Figura 2.4 – Secção longitudinal (objetiva de 10x) da cavilha observada por microscopia ótica em campo escuro.

A observação da camada de corrosão sob luz polarizada (Figura 2.5) permitiu distinguir a ferrugem (mais colorida) de regiões mais negras, constituídas estas maioritariamente por magnetite, para além de uma camada superficial mais rica em sedimentos do solo. As regiões mais brilhantes respeitam a faltas de material. Por outro lado, algumas áreas menos escuras poderão ser atribuídas a regiões com fortes concentrações de cloretos.

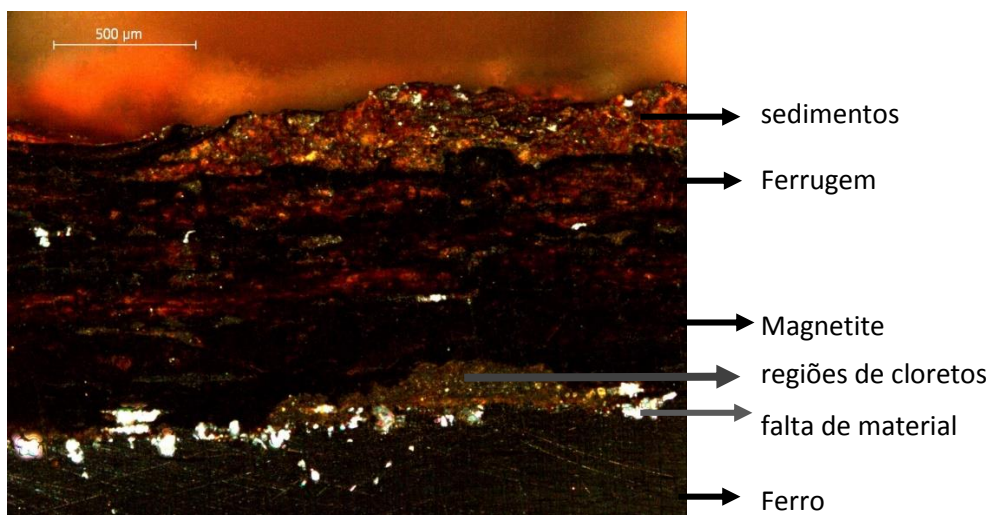


Figura 2.5 - Secção transversal (objetiva de 50x) da cavilha e respetivas camadas de corrosão (microscópio ótico Leica DMI5000M, luz polarizada).

2.2. Metodologias

2.2.1. Montagens e soluções aquosas

Para as dessalinizações efetuadas desenvolveram-se dois tipos de montagem, designadas como montagens A e B. O primeiro tipo de montagem (montagem A – Figura 2.6 e 2.7), destinado a avaliar a taxa de dessalinização da solução de sulfito alcalino equimolar a 0,5 M, baseou-se no sistema já utilizado por M. Tissot no Museu Nacional de Arqueologia. Aqui requer-se um copo de vidro graduado, selado com uma tampa em borracha de silicone para evitar a oxidação da solução, em que se inclui um termómetro para avaliar a temperatura da solução. Este dispositivo é colocado sobre uma placa de aquecimento com agitação magnética que permite uma melhor homogeneização, térmica e química, da solução. Na base do copo é colocado um suporte plástico para a(s) peça(s) de modo a evitar o seu contacto com o agitador magnético (ver Figuras A3.2 a A3.5, anexo 3). Uma vez que não se dispôs de um controlo automático da temperatura, optou-se por acrescentar uma coluna de condensação de modo a reduzir os riscos de um eventual sobreaquecimento da solução, com o consequente aumento da pressão no interior do recipiente. A utilização da coluna tem a desvantagem de impor um maior volume de ar no sistema que poderá reduzir a eficácia do sulfito por oxidação. Para este estudo utilizaram-se as amostras dos objetos 1 e 2.

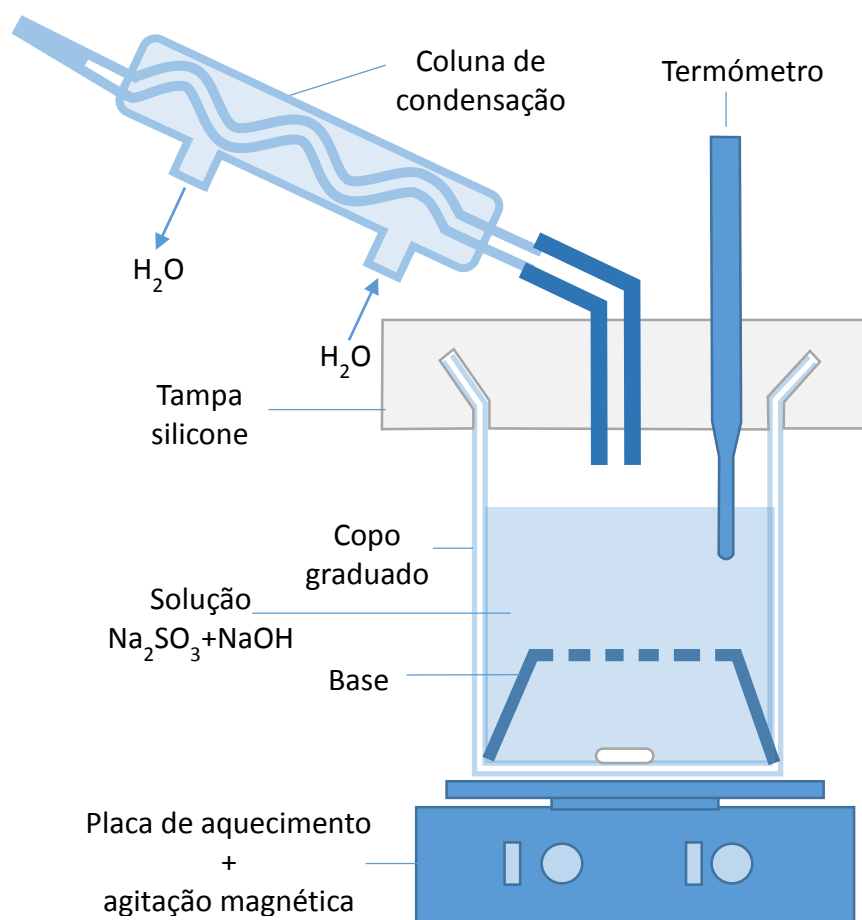


Figura 2.6 – Esquema da montagem A para dessalinização por imersão em sulfito alcalino.



Figura 2.7 – Aspeto final da montagem A usada na dessalinização por imersão em sulfito alcalino.

No segundo tipo de montagem (montagem B – Figura 2.8), visando-se comparar a taxa de dessalinização da solução de sulfito alcalino equimolar a 0,5 M com outras 3 soluções aquosas, foram utilizadas seringas plásticas, também designadas por seringas de “alimentação”, de 100 ml (anexo A1.10). O uso de seringas ao invés de outros recipientes apresenta a vantagem de permitir ajustar com o seu êmbolo o volume interior disponível, minimizando assim a quantidade de ar envolvida. Em cada seringa foi colocado um dos provetes retirados da cavilha com a respetiva solução. Para o efeito, optaram-se pelas seguintes soluções: (B1) solução equimolar (0,5M de NaOH e Na_2SO_3) de sulfito alcalino; (B2) uma solução de sulfito alcalino de menor concentração com 0,1M de NaOH e 0,005M de Na_2SO_3 ; (B3) uma solução de água com 0,5M de NaOH; e (B4) água desionizada (millipore). As quatro seringas, fechadas com uma pequena tampa, são depois de carregadas colocadas (simultaneamente) numa estufa regulada para 60 °C. Note-se que neste tipo de montagem as soluções não estão sujeitas a agitação.

Em ambas as montagens, as soluções são renovadas quando a taxa de extração de cloretos for considerada reduzida.

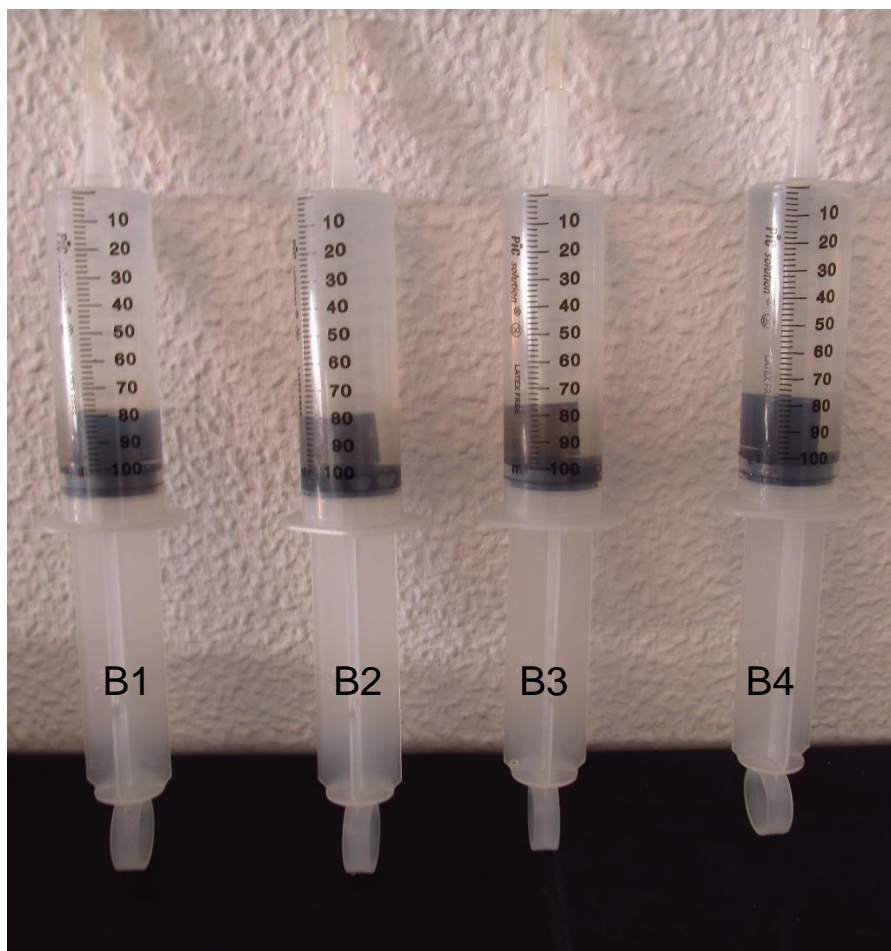


Figura 2.8 – Seringas de alimentação (100 ml) com as respectivas soluções e amostras da cavilha, imediatamente após carregadas. B1) solução equimolar (0,5M) de sulfito alcalino; B2) 0,1M/0,005M (NaOH/Na₂SO₃) de sulfito alcalino; B3) 0,5M de NaOH; B4) água desionizada.

2.3. Dessalinização

Para este estudo, realizaram-se dessalinizações a duas peças (amostras retiradas dos objetos 1 e 2) utilizando para o efeito o tipo de montagem A. Estas dessalinizações foram referenciadas por A1 e A2, respetivamente. Uma outra série de dessalinizações foi experimentada sobre quatro das amostras retiradas da cavilha. Estas dessalinizações foram efetuadas segundo a montagem do tipo B, sendo designadas por B1 a B4, conforme a solução utilizada (ver secção anterior).

Para um dimensionamento das quantidades de solução adequadas, teve-se como base os valores praticados no Museu Nacional de Arqueologia. Para a relação entre o peso do objeto e o volume mínimo de solução de sulfito alcalino a usar, essas quantidades são de 1 kg de ferro para 4 litros de solução. Quanto à preparação da solução equimolar de 0,5 M, esta concentração corresponde a 20 g/l e 63 g/l de NaOH e Na₂SO₃, respetivamente.

2.3.1. Dessalinização A1 e A2

Tabela 2.1 – Peso das amostras e quantidade de solução a utilizar (tendo por base o material e quantidade de tomas a efetuar)

Amostras	Peso da amostra	Volume total de solução
Objeto 1	5,28 g	300 ml
Objeto 2	5,87 g	250 ml

Embora a relação entre o peso do objeto e o volume total mínimo de solução dê um valor próximo dos 20 ml há que ter em conta as dimensões do copo utilizado e o volume total da solução a recolher para as análises dos cloretos. Assim, para o copo utilizado (600 ml), considerando a altura do suporte à base do copo (150 ml no copo graduado), o volume necessário para as análises da concentração de cloretos (< 50 ml) e o volume necessário para cobrir o objeto (~100 ml), o volume aproximado da solução a utilizar perfaz cerca de 300 ml. Para uma primeira dessalinização (dessalinização A1, experimentada para um amostra do objeto 1), o volume inicial da solução foi exatamente de 300 ml. Na segunda dessalinização (dessalinização A2 para a amostra do objeto 2) verificou-se que era possível reduzir esse volume para 250 ml.

2.3.2. Dessalinização B1 a B4

As quatro soluções (B1 a B4) foram preparadas em copos graduados de 100 ml. Os provetes foram colocados em cada uma das seringas com as respetivas soluções, perfazendo aproximadamente 100 ml. As seringas foram etiquetadas de B1 a B4.

As seringas já carregadas foram postas num copo, de modo a permanecerem próximo da vertical, e colocadas numa estufa a 60 °C (Figura 2.9). Paralelamente, acrescentou-se uma seringa contendo unicamente água desionizada, destinada a servir como eventual referência nas análises aos cloretos no final do processo.



Figura 2.9 – Seringas da montagem B colocadas na vertical numa estufa a 60 °C.

2.4. Determinação da concentração de cloretos

Para a determinação de concentração de cloretos extraídos, utilizaram-se dois métodos. Para as dessalinizações A1 e A2, utilizou-se um kit Chlorid-Test da Aquamerck® (anexo A1.5) Para as dessalinizações da série B (B1 a B4), as análises foram realizadas por cromatografia iónica (anexo A1.7). No caso das dessalinizações da série A, efetuaram-se também medições de condutividade iónica das soluções no final de cada banho (anexo A1.6).

O kit Chlorid-Test funciona através da recolha de diversas amostras de 5 ml da solução, retiradas ao longo do tempo e que serão testadas com a adição dos compostos presentes no mesmo³: Cl-1, o indicador, 1,5-Diphenylcarbazone; Cl-2, ácido nítrico; Cl-3, solução titulante de nitrato de mercúrio (II). Adicionam-se ainda 5 ml de uma solução tampão de ácido bórico, que visa estabilizar o pH em cerca de 8,5 a 9,5 valores e 0,5 ml de água oxigenada a 30% (100 volumes) que serve para neutralizar por oxidação os sulfitos da solução (Figuras A3.6 a A3.9, anexo 3). Como o kit da Aquamerck® não é muito preciso para as concentrações mais baixas de cloretos, experimentou-se também um condutímetro portátil (Precision Meter PM 2000 da IMO® - ver Figura A3.10, anexo 3), de forma a comparar os valores obtidos para a concentração dos cloretos medida com o kit Chlorid-Test com a evolução da condutividade medida em miliSiemens (mS).

Como já referido, para as análises das concentrações de cloretos nos processos de dessalinização B, preferiu-se a cromatografia de permuta iónica. Estas foram realizadas num sistema Dionex ICS-3000 encomendadas ao laboratório REQUIMTE do Departamento de Química na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Este método, para além de uma maior precisão, requer menores volumes de solução em cada toma.

2.5. Câmara de nevoeiro

Para testar a eficácia das dessalinizações, construiu-se uma câmara que permitisse sujeitar as peças a valores de humidade relativa próximas de 100%. Para tal, utilizaram-se dois frascos com tampa, como é possível observar no esquema da Figura 2.10. No frasco A coloca-se água desionizada alimentada com um fluxo de ar forçado fornecido por uma bomba de ar regulável utilizada em aquários, e um tubo que une o frasco A ao frasco B, este último destinado à colocação da(s) peça(s) em análise. Um segundo furo na tampa do frasco B permite garantir um fluxo contínuo e húmido de ar no seu interior (Forney, Charles, 1992) – ver Figura 2.11.

³ Numa solução de nitratos os iões cloretos titulam-se com uma solução de nitrato de mercúrio (II) que vai formar cloreto de mercúrio (II) pouco dissociado e no final da titulação os restantes iões mercúrio (II) reagem com o indicador formando um complexo azul-violeta (ver Figura A3.9, anexo 3). A concentração de cloretos é determinada pelo consumo de solução de titulação em mg/l (determinação mercurométrica).

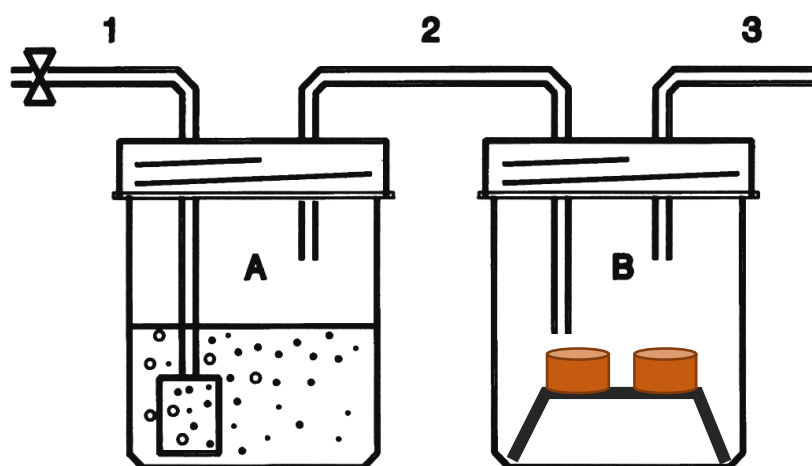


Figura 2.10 – Esquema da câmara de nevoeiro (HortTechnology, Jan./Mar. 1992).



Figura 2.11 - Câmara de nevoeiro construída.

Para avaliar o valor de humidade relativa no interior do frasco B, construiu-se no Departamento de Ciência dos Materiais (DCM) da FCT-UNL um pequeno dispositivo. Este dispositivo usa um pequeno sensor eletrónico de humidade relativa, o HIH-3610 da Honeywell® (anexo A1.9). Leituras efetuadas com esse dispositivo no frasco B ainda em vazio (sem qualquer objeto) registaram um valor máximo de 3,99 V (Figura 2.12), o que segundo o manual do sensor corresponde a uma humidade relativa próxima dos 98,8% a ~25°C (ver anexo A1.9). Estas leituras e outras posteriores, confirmaram a funcionalidade da câmara de teste.

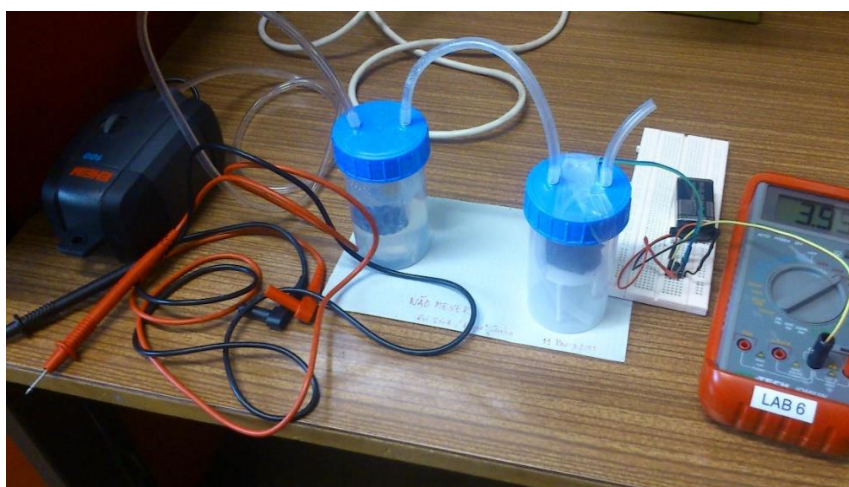


Figura 2.12 – Leitura da humidade relativa da câmara de nevoeiro com o dispositivo HIH-3610 da Honeywell®.

Para um primeiro teste da câmara, experimentou-se um objeto ferroso sem valor (recolhido na praia). Este objeto, contaminado com cloretos, rapidamente revelou uma forte corrosão ativa (ver Figura 2.13 e 2.14 abaixo).

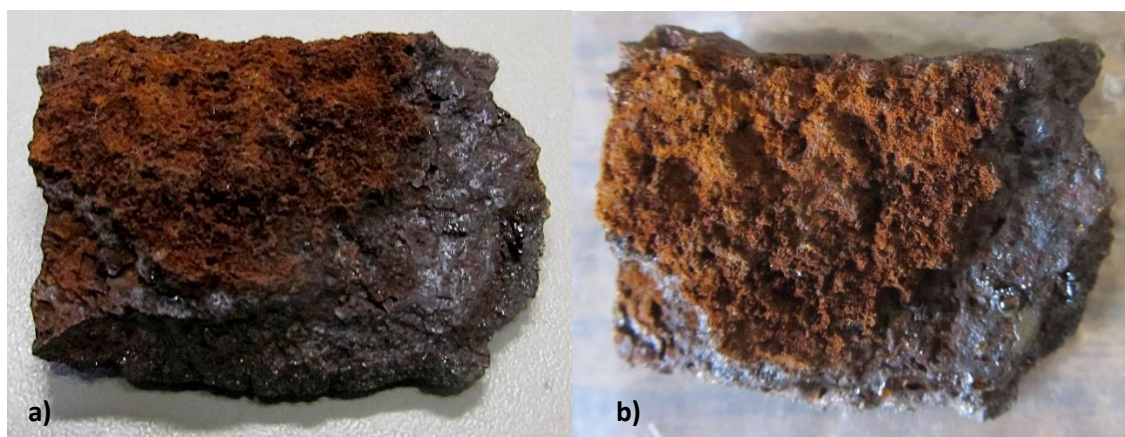


Figura 2.13 - Objeto destinado ao teste da câmara, a) antes e b) depois de 41 dias na câmara de nevoeiro.

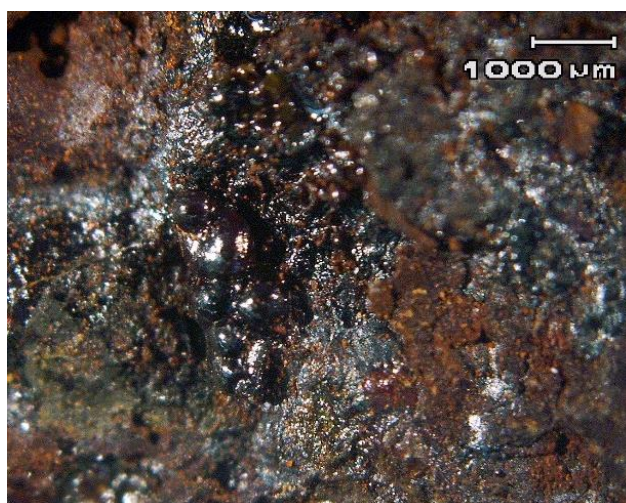


Figura 2.14 – Indícios de *iron sweating* e gotículas sólidas e ocas no Obj.A exposto à câmara de teste.

3. Resultados e discussão

3.1. Dessalinização A1

Para a dessalinização A1 a duração total do banho foi de 37 dias. As análises aos cloretos, realizadas de semana a semana, mostraram que a extração de cloretos se mantinha baixa (10 mg/l \approx 10,01 ppm). Assim, optou-se por terminar a dessalinização do mesmo, dispensando-se um segundo banho. A Tabela 3.1 resume os resultados para esta dessalinização e as curvas da Figura 3.1 mostram graficamente a evolução registada para a concentração de cloretos na solução. Numa avaliação posterior e mais cuidadosa do objeto 1, com estimativa da sua densidade e observação à lupa binocular de uma secção transversal polida, verificou-se que este não deveria apresentar qualquer núcleo metálico, pelo menos que fosse significativo.

Tabela 3.1 – Resumo de dados e resultados para a dessalinização A1

Peso do objeto	5,28 g
Duração do Banho 1	37 dias
Volume do banho	300 ml
Total de concentração de cloretos	10 mg/l
Cl / Fe (mg/kg)	568,18 mg/kg

É de salientar que o eventual aumento da concentração de cloretos no final do processo poderá não ter qualquer significado, uma vez que esta variação pode estar associada ao erro das medições do Chlorid-Test (mais ou menos uma gota de titulante). Surpreendentemente, verificou-se a existência de um depósito esbranquiçado sobre o suporte do objeto. Registe-se que uma medida da condutividade no final da dessalinização foi de 116 mS/cm. Na figura 3.2 mostram-se imagens da amostra experimentada antes e depois da dessalinização. As 2 amostras sujeitas à camara de nevoeiro salino durante 86 dias não revelaram qualquer alteração significativa e diferenciadora.

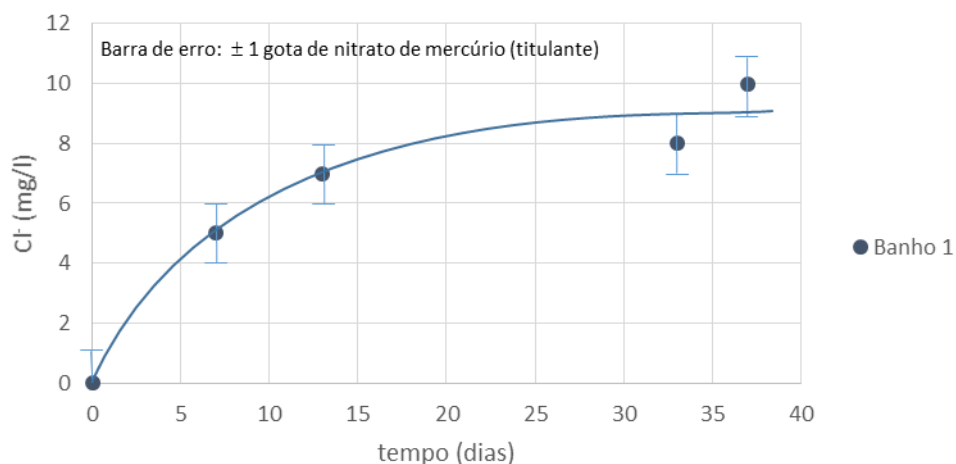


Figura 3.1 – Evolução da concentração de cloretos no banho da amostra do objeto 1, dessalinização A1 (ver Tabela A2.2, anexo 2).

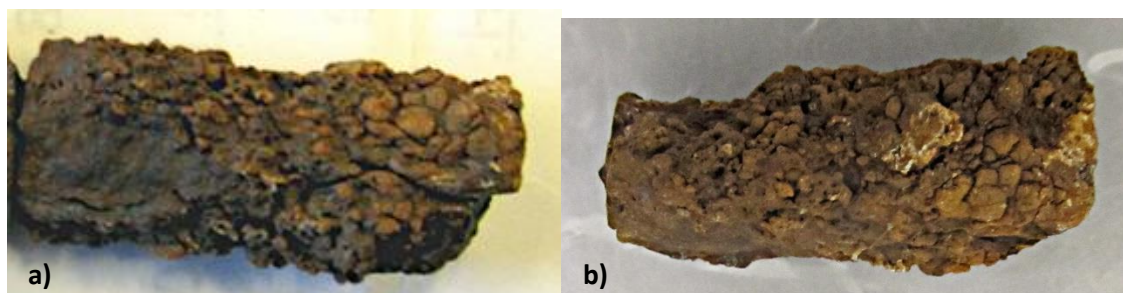


Figura 3.2 – Amostra do objeto 1 a) antes de ser submetido à dessalinização e b) após dessalinização A1.

3.2. Dessalinização A2

Para a dessalinização A2, escolheu-se um objeto (objeto 2) que desse garantias de possuir já um significativo núcleo metálico. Esta dessalinização envolveu uma mudança de solução. Tal como na dessalinização A1, as tomadas para as medições da concentração de cloretos foram realizadas semanalmente. A Tabela 3.2 resume os resultados para esta dessalinização e nas curvas da Figura 3.3 mostra-se graficamente a evolução registada para a concentração de cloretos na solução. Para este banho observou-se logo na primeira semana um aumento significativo dos cloretos. Ao fim de 50 dias (valores estáveis em $\sim 40 \text{ mg/l} \approx 40,05 \text{ ppm}$) deu-se por terminado o 1º banho. Como estas concentrações eram ainda relativamente altas, prosseguiu-se para um segundo banho. Ao fim de um mês, a concentração de cloretos começou a estabilizar em valores considerados baixos ($20 \text{ mg/l} \approx 20,02 \text{ ppm}$), dando-se por terminado o tratamento. Também nesta amostra se verificou-se a existência de um depósito esbranquiçado, mas no presente caso, envolvendo parte da superfície do objeto. A natureza deste depósito (veja-se a Figura 3.4b) foi inicialmente atribuída a um possível revestimento orgânico do objeto. Submeteu-se o mesmo (enquanto húmido) a testes por cromatografia iónica e espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido, para analisar quanto à presença de Cl, sem resultados, e Fe, medindo-se uma concentração de $6,516 \text{ mg/l}$ para este último elemento.

Tabela 3.2 – Resumo de dados e resultados para a dessalinização A2

Peso do objeto	5,87 g
Duração do Banho 1	50 dias
Volume do banho	250 ml
Total de concentração de cloretos	40 mg/l
Cl / Fe (mg/kg)	1703,58 mg/kg
Duração do Banho 2	30 dias
Volume do banho	120 ml
Total de concentração de cloretos	20 mg/l
Cl / Fe (mg/kg)	408,86 mg/kg

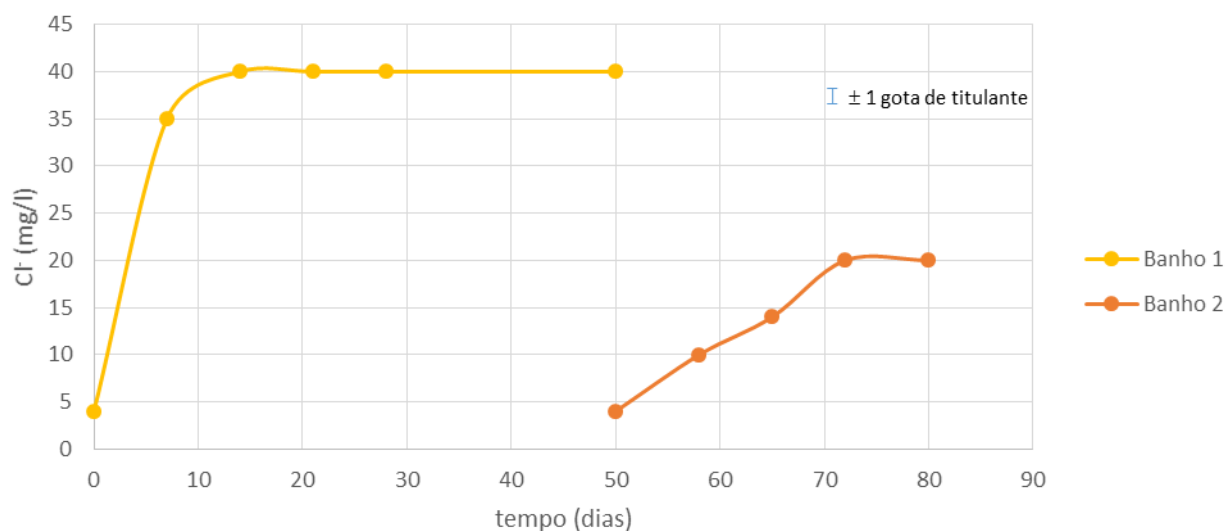


Figura 3.3 – Evolução da concentração de cloretos nos banhos da amostra do objeto 2 para a dessalinização A2 (ver Tabela A2.3, anexo 2).

Quanto à condutividade das soluções, as leituras realizadas no final de cada banho foram respetivamente de 95,3 e 107,7 mS/cm (medições efetuadas após arrefecimento do banho até à temperatura ambiente). Tendo também em conta a leitura registada para o banho da dessalinização A1 (116 mS/cm) e os valores da concentração de cloretos em cada banho, considerou-se as medições de condutividade inadequadas para uma avaliação do nível de dessalinização.

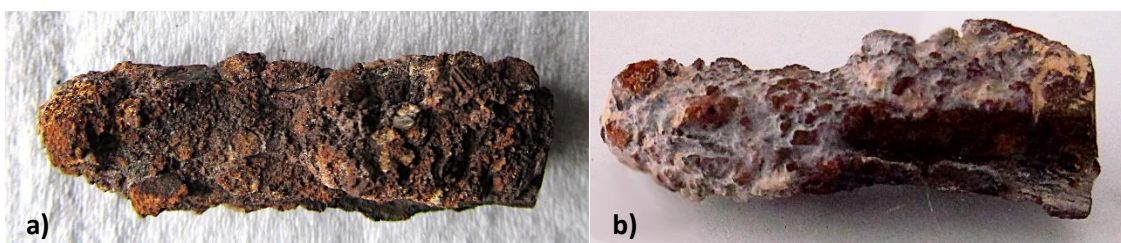


Figura 3.4 – Amostra do objeto 2 a) antes de ser submetido à dessalinização e b) após dessalinização, A2, onde se observa um filme esbranquiçado envolvendo parte do objeto.

3.3. Dessalinização B

Os primeiros resultados para esta série de dessalinizações nas amostras da cavilha demonstram uma clara diferença na eficácia de extração de cloretos entre algumas das soluções, bem como na evolução da coloração de duas das soluções. Na Figura 3.5 mostra-se graficamente a evolução registada para a concentração de cloretos nas respetivas soluções. Nas tabelas 3.3 a 3.6 apresentam-se os resultados numéricos para as medições de cloretos em cada uma das soluções (1º banho). No momento da redação deste documento as amostras ainda estavam, com as respetivas soluções renovadas, na 1ª semana de um 2º banho.

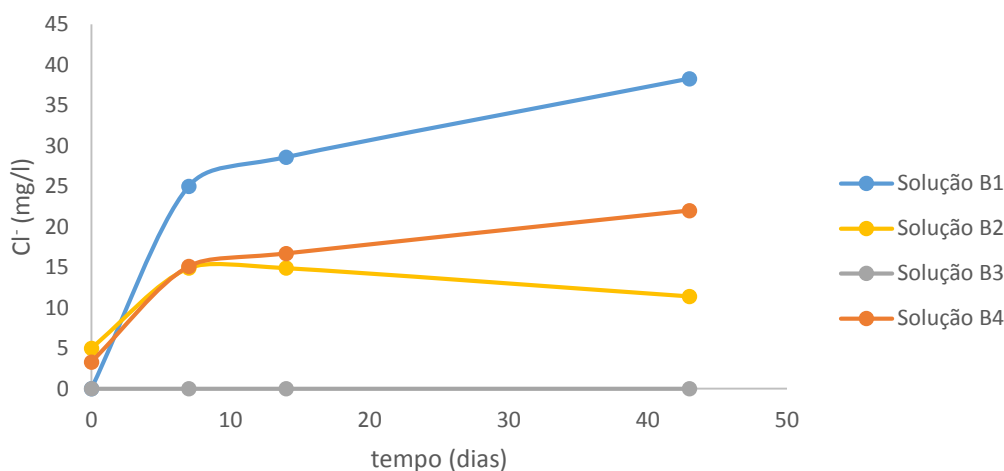


Figura 3.5 – Curva de quantidade total de cloretos extraídos dos provetes (cavilha séc XVIII), em função do tempo em dias, nas soluções B1) sulfito alcalino equimolar 0,5M, B2) 0,01M NaOH / 0,005M Na₂SO₃, B3) NaOH e B4) água desionizada (millipore).

Em primeiro lugar, na solução B1 observou-se uma evolução na concentração de cloretos muito mais significativa, o que sugere de imediato tratar-se de uma solução mais eficaz, relativamente às outras soluções, para o intervalo de tempo experimentado. No entanto, progressivamente, esta solução ganhou uma coloração acastanhada (Figura 3.11). No final do 1º banho, verificou-se que esta amostra continha restos de madeira, o que poderá justificar a acentuada mudança de cor da solução. Num 2º banho desta amostra, em que previamente foram removidos os restos de madeira, já não se observou uma alteração da cor da solução.

Saliente-se que no final do 1º banho observou-se um depósito esbranquiçado sobre a amostra, este ainda húmido foi facilmente retirado por lavagem em água desionizada. A natureza deste depósito está em averiguação. Comparativamente às outras amostras testadas (soluções B2 a B4 – Figura 3.10) a camada de corrosão desta apresentava-se claramente mais escurecida (negra – Figura 3.6). Esta coloração deverá estar associada a uma forte redução da ferrugem para magnetite.



Figura 3.6 – Amostra B1 da solução B1 da primeira dessalinização.

Tabela 3.3 – Evolução da concentração de cloretos do 1º banho por análise de cromatografia iónica.

Solução B1			
Sulfito Alcalino 0,5M			
Data	Temperatura da solução(°C)	Toma	Cloretos (mg/l)
15/07/2015	60	B1.0	n.d. ⁴
22/07/2015	60	B1.1	25,0
29/07/2015	60	B1.2	28,6
10/09/2015	60	B1.3	38,3

Na solução B2 observa-se uma menor taxa na extração de cloretos, comparativamente à solução B1, o que aponta para uma menor eficácia deste banho, pelo menos para o tempo de imersão testado. O valor da última leitura de cloretos pode-se considerar na margem de erro de análise (dependente dos valores de calibração), assim como o valor da amostra de referência. No entanto, este também poderá ser explicado pela ocorrência de uma precipitação significativa de sais de ferro na solução. Essa precipitação é confirmada pela observação de uma coloração mais intensa da solução no fundo da seringa. Tal como na amostra B1, esta solução desenvolveu um depósito branco que neste caso revestiu a superfície do objeto (Figura 3.7). Este filme foi removido através da imersão em água e escovagem.



Figura 3.7 – Amostra B2 da solução B2 da primeira dessalinização.

Tabela 3.4 – Evolução da concentração de cloretos do 1º banho por análise de cromatografia iônica.

Solução B2 Sulfito Alcalino 0,1M NaOH / 0,005M Na ₂ SO ₃			
Data	Temperatura da solução(°C)	Toma	Cloretos (mg/l)
15/07/2015	60	B2.0	5,0
22/07/2015	60	B2.1	14,9
29/07/2015	60	B2.2	14,9
10/09/2015	60	B2.3	11,4

A solução B3 não apresentou qualquer indício de extração de cloretos. Pode-se conjecturar este comportamento como devido a uma forte ação passivante do hidróxido de sódio, bloqueadora das trocas iônicas mais profundas. No entanto, esta afirmação é muito discutível, uma vez que estas soluções já se revelaram eficazes na extração de cloretos de materiais à base de ferro.

Tal como nas amostras anteriores, observou-se um depósito esbranquiçado (Figura 3.8). Parte da solução com este depósito foi submetida a análise por cromatografia iônica e espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido, para avaliar quanto à presença de íons Cl⁻ e Fe²⁺, respetivamente, não se obtendo leituras para o Cl, mas já 0,713 mg/l para o Fe.



Figura 3.8 – Amostra B3 da solução B3 da primeira dessalinização.

Tabela 3.5 – Evolução da concentração de cloretos do 1º banho por análise de cromatografia iônica.

Solução B3 Solução Alcalina (NaOH)			
Data	Temperatura da solução(°C)	Toma	Cloretos (mg/l)
15/07/2015	60	B3.0	n.d. ⁴
22/07/2015	60	B3.1	n.d. ⁴
29/07/2015	60	B3.2	n.d. ⁴
10/09/2015	60	B3.3	n.d. ⁴

⁴ n.d. – não detetado

Finalmente, na solução B4 observa-se um claro aumento de concentração de cloretos, no entanto, observando a alteração cor da solução e o aspeto da amostra (Figura 3.9), pode-se presumir que esta se encontra em corrosão ativa com forte dissolução de ferro (conferindo a cor avermelhada à solução) e cloretos (conforme mostram as análises à concentração deste ião). A diferença entre a coloração desta solução com as outras é claramente visível na Figura 3.11 e 3.12, reaparecendo mesmo após a renovação do banho. Assim, sendo a ação de passivação desta solução nula, o seu uso é claramente impróprio para a preservação de material contaminado.



Figura 3.9 – Amostra B4 da solução B4 da primeira dessalinização.

Tabela 3.6 – Evolução da concentração de cloretos do 1º banho por análise de cromatografia iónica.

Solução B4 Água desionizada			
Data	Temperatura da solução(°C)	Toma	Cloretos (mg/l)
15/07/2015	60	B4.0	3,3
22/07/2015	60	B4.1	15,1
29/07/2015	60	B4.2	16,7
10/09/2015	60	B4.3	22,0



Figura 3.10 – Amostras das soluções B1 a B4 retiradas do 1º banho.

Para o segundo banho as análises de cloretos para as soluções B1, B2 e B4 ao fim de 35 dias, revelaram valores entre 0,5 mg/l, 2,6 mg/l e 1,6 mg/l, respetivamente (ver Tabela A2.4, anexo 2). A solução B3 mantém valores para a concentração de cloretos nulos. Comparativamente ao primeiro banho e para o mesmo tempo de imersão, as soluções apresentam valores muito mais baixos, podendo-se concluir por uma extração já pouco significativa de cloretos.

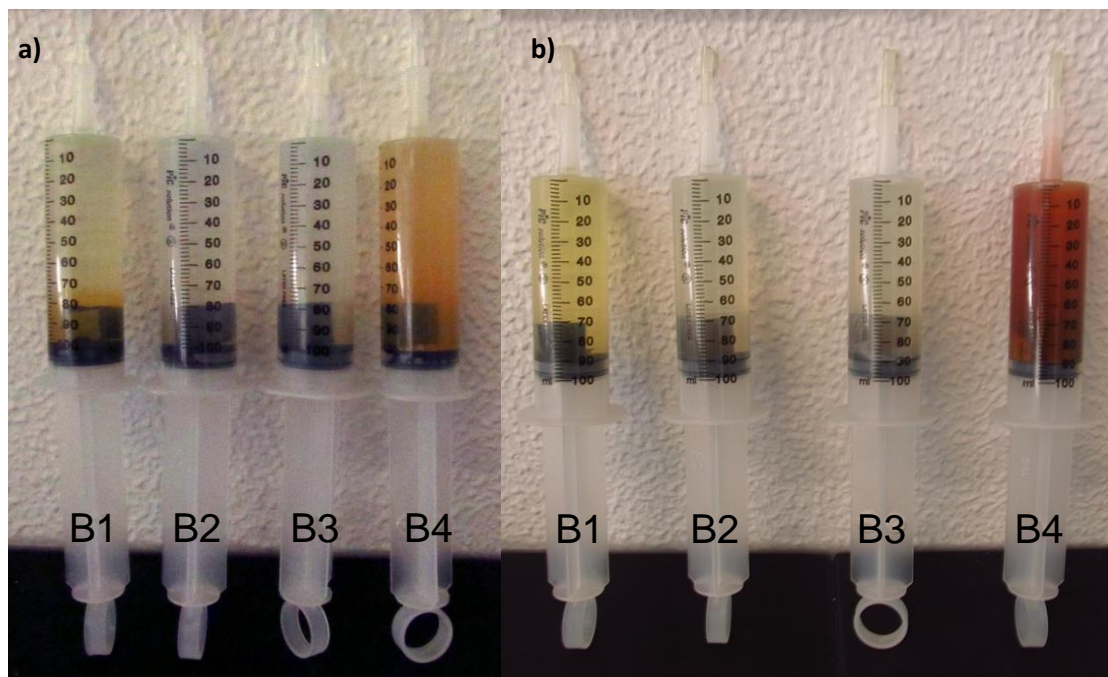


Figura 3.11 – Soluções B1 a B4 após a) 24 horas e b) 43 dias no 1º banho.

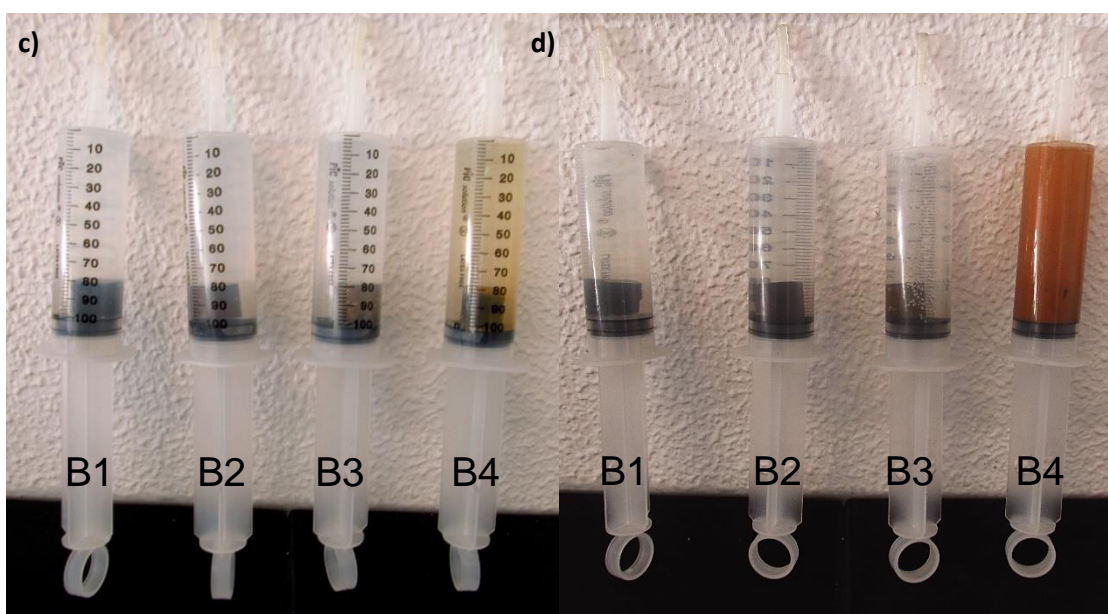


Figura 3.12 – Soluções B1 a B4 c) passadas 24 horas e d) 18 dias no 2º banho.

3.4 Testes na câmara de nevoeiro

As duas amostras do objeto 1, amostra sujeita à dessalinização A1 e amostra guardada como referência, foram colocados na câmara de teste por 3 meses (86 dias). Durante esse período não se detetou qualquer avanço de corrosão (Figura 3.13). As duas amostras do objeto 2, a submetida à dessalinização A2 e a amostra sem tratamento, foram também experimentadas na câmara de nevoeiro e, após 4 dias, a amostra não sujeita ao tratamento do sulfito alcalino começou a apresentar indícios claros de corrosão por cloretos, ao contrário da imposta a uma dessalinização (Figura 3.14). Por último, a amostra guardada como referência da cavilha foi também sujeita à camara de nevoeiro. Esta amostra apresentou indícios de corrosão ativa por

cloretos logo após as primeiras 24 horas de exposição (Figura 3.15). As restantes amostras da cavilha, submetidas às imersões nas soluções B1 a B4, não foram subjugadas à câmara de nevoeiro.

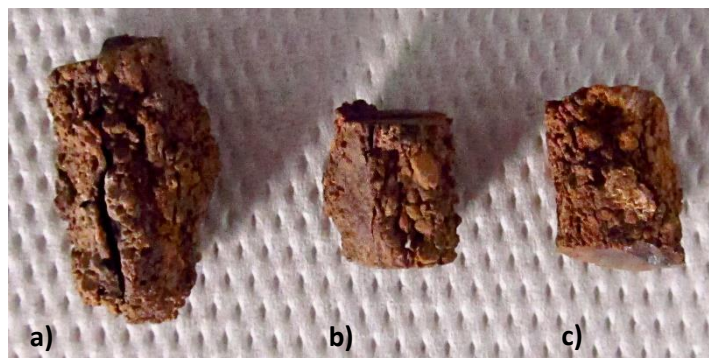


Figura 3.13 – Amostras do objeto 1 sujeito à câmara de teste, a) sem tratamento e, b) e c) sujeito à dessalinização A1 (amostra após corte transversal para observação do seu núcleo metálico).

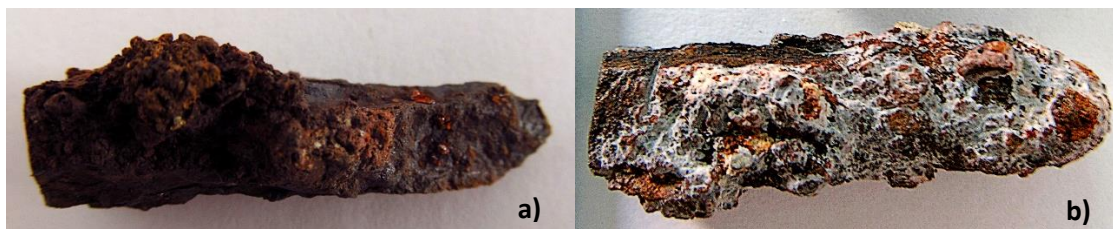


Figura 3.14 – Amostras do objeto 2 a) sem tratamento e b) sujeito a dessalinização após exposição à câmara de teste.

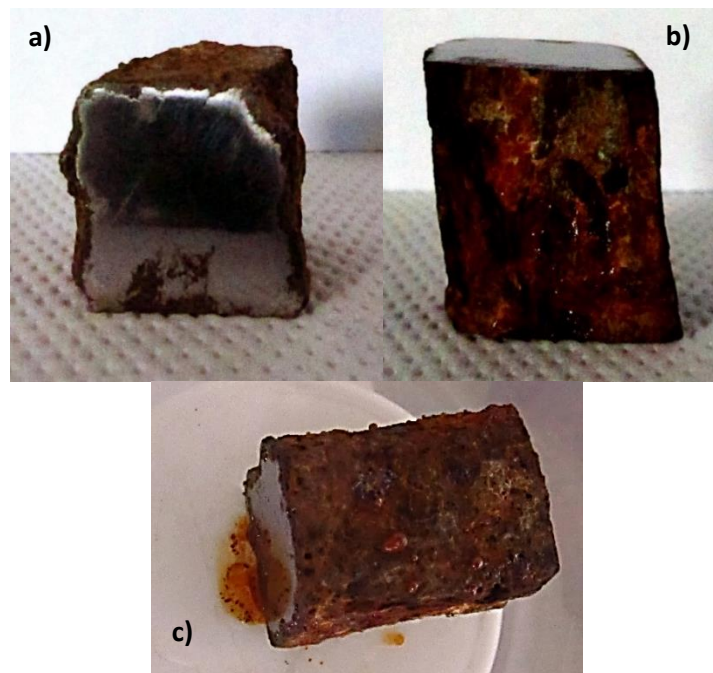


Figura 3.15 – Face a) transversal e b) longitudinal superior da amostra de referência da cavilha (sem tratamento) e c) amostra após 24 horas na câmara de teste.

3.5 Considerações finais

Um dos problemas deparados no início deste trabalho foi o de obter peças com cloretos que ainda apresentassem um núcleo metálico significativo. Como já referido, a amostra do objeto 1 sujeito à dessalinização A1 não possuía um núcleo metálico. No entanto, segundo um estudo (Taylor, R. M., 1984), estima-se que mesmo na ausência do metal, a magnetite poderá converter para magmite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), por ser um material instável que oxida quando exposto a oxigênio. Além desta alteração, a reação pode progredir com a formação de lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$). A extração de cloretos continua, assim, a ser uma ação de preservação conveniente mesmo para este tipo de objetos.

Como já referido, na dessalinização A2, imposta a uma amostra do objeto 2, observou-se um filme esbranquiçado após concluído o segundo banho (ver Figura 3.16).

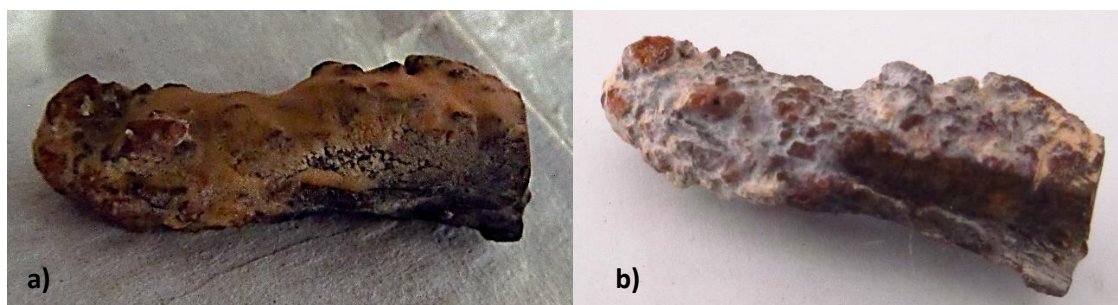


Figura 3.16 – Aspeto da pátina esbranquiçada a) após recolha do objeto da solução e b) após limpeza mecânica, passagem por água e secagem na estufa.

Como este segundo banho foi interrompido durante 4 dias (período em que o fornecimento de eletricidade à faculdade foi interrompido), a agitação da solução ficou suspensa. Este poderá ter sido um fator a contribuir para a formação deste depósito (revestimento) sobre a amostra, que depois de seco se revelou de difícil remoção.

Com vista a definir a natureza desse filme, foi introduzida numa seringa (montagem do tipo B), sem qualquer outra carga adicional, uma solução nova de 0,5 M de NaOH. Ao fim de 3 semanas a 60°C, era já visível a existência de uma extensa película transparente em suspensão na solução. Parte dessa película, depois de seca, foi sujeita a uma análise por SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy / Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy). Na figura 3.17 mostram-se algumas imagens dessas observações. Por outro lado, conforme se pode ler nos espectros apresentados no anexo A1.11, essas análises revelaram a presença de Na, Si, O e C, para além de picos de Au resultantes do revestimento necessário à efetivação dessas observações. Estes resultados sugerem a formação de um silicato de sódio. Acrescente-se que esta montagem foi repetida com um hidróxido de sódio puro adquirida a um outro fornecedor (ver Figura A3.11, anexo 3), este da marca Panreac e com qualidade ACS-PA ISO, e revelou-se reprodutível no que respeita à formação da película em suspensão. A fonte do Si para essa película é ainda desconhecida, mas poderá ser atribuída à presença de algum material da seringa à base de silicone (uma possibilidade é o seu êmbolo).

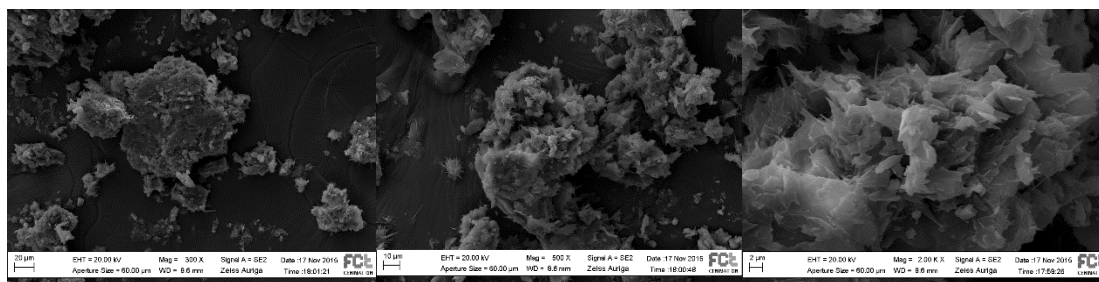
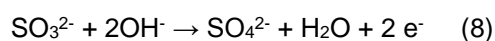
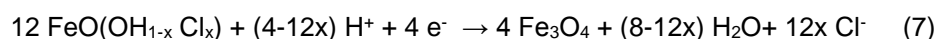


Figura 3.17 – Imagens de SEM do filme desenvolvido na solução de hidróxido de sódio e sujeito a análise por SEM-EDS.

Na dessalinização B, os resultados obtidos com as soluções de sulfito, B1 e B2, foram mais ou menos os esperados (ver Tabela A2.4, anexo 2).

Com base nestes resultados e na literatura consultada, crê-se que o sulfito de sódio, deverá atuar como um sequestrador de oxigênio, reduzindo o potencial eletroquímico na camada de corrosão. Esses baixos potenciais irão facilitar a remoção de cloretos de difícil dissolução, tais como os incorporados nos oxi-hidróxidos de ferro, $\text{FeO}(\text{OH}, \text{Cl})$, por redução deste composto para magnetite, Fe_3O_4 . Este raciocínio pode ser descrito pelas seguinte combinação de reações redox:



Que, em termos de diagrama de Pourbaix (ver Figura 1.5) se pode esquematizar como uma consequência da diminuição do valor de potencial. Estas reações também mostram que valores de pH mais altos (maiores concentrações de OH^-) irão facilitar essa remoção.

4. Conclusões

Neste estudo, desenvolveram-se 2 tipos de montagem (tipo A e tipo B) para a dessalinização de ligas ferrosas pelo método do sulfito alcalino. Estas montagens revelaram, de acordo com as análises à concentração de cloretos efetuadas, serem eficazes.

Os métodos de análise de cloretos praticados, Chlorid-Test da Aquamerck® e cromatografia iónica, revelaram-se eficientes para o acompanhamento das dessalinizações realizadas. Por outro lado, a sensibilidade das medições por condutividade iónica das soluções quanto às variações das concentrações iónicas das mesmas revelou-se insuficiente.

Quanto à montagem do tipo B (em que não se pratica qualquer agitação das soluções), em que foram testadas 4 soluções diferentes (B1 a B4), verificou-se que a taxa de remoção dos cloretos para a solução de sulfito alcalina mais diluída (B2) e em água desionizada (B4) eram praticamente equivalentes para o período analisado, sendo a taxa de remoção destas duas soluções praticamente metade da solução de sulfito alcalino equimolar. Ressalve-se aqui que a ação das soluções B2 e B4 não são comparáveis, uma vez que a solução de água desionizada resultou também numa forte ação de corrosão e dissolução do material. Por outro lado, para a solução aquosa de hidróxido de sódio (B3) não foram detetados cloretos (extração praticamente nula). Sabendo que as soluções de hidróxido são frequentemente utilizadas em muitos processos de dessalinização de ferros, este resultado é muito surpreendente, o que obriga a um estudo futuro mais cuidado antes de uma conclusão mais definitiva.

É de salientar que nas soluções experimentadas (A1 e A2 e B1, B2 e B3) houve a formação de um depósito esbranquiçado, apresentando-se por vezes com aspeto gelatinoso, pelo menos enquanto húmido. A natureza e razão destes depósitos ainda não foi totalmente esclarecida, no entanto, note-se que em termos de reagentes, todas estas soluções têm em comum o NaOH (Eka Pellets™) adicionado. Assim, dado a sua difícil remoção, especialmente em amostras secas com superfícies rugosas, impõe-se uma reavaliação dos materiais e processos utilizados antes de os praticar sobre objetos mais importantes.

Para este estudo construiu-se uma pequena câmara de nevoeiro que serviu para testar a estabilidade das amostras. Testes preliminares a esta câmara, bem como a sua posterior aplicação a alguns dos objetos estudados, revelaram a sua eficácia. Este dispositivo poderá ser muito útil em trabalhos futuros em que se pretenda testar o comportamento de materiais sujeitos a meios com humidades relativas muito próximas da saturação.

Referências

- AL ZHRANI, A.; "Chloride ion removal from archaeological iron and β -FeOOH", PhD Thesis, University of Wales, Cardiff, United Kingdom, 1999
- ALMEIDA, M. Elisabete, FERREIRA, Mário G. S., "Corrosão Atmosférica", Mapas de Portugal, INETI/IMP/LTR, 1997
- BARKMAN, Lars, FRANZEN, Andres, *The Wasa: Preservation and conservation* in "Underwater Archaeology: A Nascent Discipline", Museums and Monuments, vol. 13, p. 231-242, UNESCO, ICCROM, Paris, 1972
- COELHO, J. C. *et al*, "A Eficiência das Técnicas Electroquímicas na Remoção de Iões Cloreto em Amostras de uma Bala de Canhão de um Naufrágio do Séc. XVIII"; Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 2010
- FORNEY, Charles F., BRANDL, David G., *Control of Humidity in Small Controlled-environment Chambers using Glycerol-Water Solutions* in "Technology & Product Reports", Jan./Fev. 1992
- GILBERG, Mark R. and SEELEY, Nigel J., *The Alkaline Sodium Sulphite reduction process for archaeological iron: a closer look* in "Studies in Conservation", pg. 27, 180-4, 1982
- GONZÁLEZ, N. G., de VIVIÉS, P., DREWS, M. J. and MARDIKIAN, P., *Characterizing the chloride in the wrought iron rivets from the Hunley* in NACE Northern Area Eastern Conference, Ottawa, Sept 15-17. Proceedings on CD (Ottawa: NACE), 2003
- GONZALEZ, N. G., MARDIKIAN, P., *et al*, *The effects of cathodic polarization, soaking in alkaline solutions and subcritical water on cast iron corrosion products*, in "Metal07, Proceedings of the ICOM-CC Metal WG Conference, Amsterdam, Netherlands", p. 17-21, 2007
- GUILMINOT, Elodie *et al*, *Electrolytic treatment of archaeological marine chloride impregnated iron objects by remote control* in "Metal 07: Use of electrochemical techniques in metal conservation", vol. 3, p. 38-43, August 2007
- KOEZUKA, Takayasu, Desalting of iron objects found in inland area by LiOH method in "Current problems in the conservation of metal antiquities: thirteenth international symposium on the conservation and restoration of cultural property", AATA, ICCROM, Tóquio, Japão, 4-6 Outubro, 1989
- NORTH, N.A., PEARSON, C., Alkaline sulphite reduction treatment of marine iron. ICOM Triennial Venice, 1-13, 13 de Março de 1975
- ODDY, W. Andrew, *A New Method for the Conservation of Iron: Inophoresis in a Non-Aqueous Electrolyte* pg.155 in "Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts", Jubilee Conservation Conference, University of London Institute of Archaeology, Summer Schools Press, 1987

PATSCHEIDER, J., VEPEK, S., *Application of low-pressure hydrogen plasma to the conservation of ancient iron artifacts* in "Studies in Conservation", vol. 31, p. 29-37, 1986

PEARSON, Colin, *Alkaline-sulphite reduction* in "Conservation of marine archaeological objects, Butterworths, England

RIMMER, Melanie, WANG, Quanyu, *Assessing the effects of alkaline desalination treatments for archaeological iron using scanning electron microscopy* in "Technical Research Bulletin", The British Museum, volume 4, 2010.

RIMMER, Melanie *et al*, *The efficiency of Chloride extraction from archaeological iron objects using deoxygenated alkaline solutions* in "Studies in Conservation, vol. 57, no. 1, 2012

RIMMER, Melanie, WATKINSON, David, WANG, Quanyu, *The impact of chloride desalination on the corrosion rate of archaeological iron* in "Studies in Conservation, vol. 58, no. 4, p.326-337, 2013

SARRAZOLA, Alexandre *et al.*, *A Rampa dos Escaleres à Real Cordoaria, Belém/Junqueira (Séc. XVIII)*, in «Apontamentos de Arqueologia e Património», vol. 10, p. 77-82, ERA Arqueologia/Núcleo de Investigação Arqueológica - NIA, Lisboa, Março de 2015

SCHMIDT-OTT, Katharina, OSWALD, Niklaus, *Alkaline Sulfite Desalination – Tips and tricks*; Swiss National Museum, Centre for Conservation, October, 2006

SCHMUTZLER, Britta, "Investigations into the alkaline sulfite treatment for conservation of large quantities of archaeological iron objects", State Academy of Art and Design, Stuttgart, Paris, 29 de Setembro, 2006

SELWYN, L. S., SIROIS, P. J., ARGYROPOULOS, V., *The corrosion of Excavated Archaeological Iron with Details on Weeping and Akaganéite* in "Studies in Conservation, vol. 44, no. 4, p. 217-232, 1999

SELWYN, L. S., *Overview of archaeological iron: the corrosion problema, key factors affecting treatment, and gaps in current knowledge* in "Metal 04 Proceedings of the International Conference on Metals Conservation", p. 294-308, National Museum of Australia, Canberra, 2004

STAMBOLOV, T., "The Corrosion and Conservation of Metallic Antiquities and Works of Arts", CL publication, Central Research Laboratory for Objects of Art and Science, Amsterdam, 1985

TAYLOR, R. M., *Influence of chloride on the formation of iron oxides from Fe(II) chloride. I. Effect of [Cl]/[Fe] on the formation of magnetite* in "Clays and Clay Minerals", CSIRO Division of Soils, South Australia, Vol.32, No.3, 167-174, 1984

TURGOOSE, S., *Post-Excavation Changes in Iron Antiquities* in "Studies in Conservation", vol. 27, no. 3, p. 97-101, IIC of Historic and Artistic Works, Maney Publishing, Agosto, 1982

VOLFOVSKY, Claude, *La Stabilisation des Fers Archéologiques*, capítulo IV in "La Conservation des Métaux", CNRSÉditions, Paris 2011

WATKINSON, David, LEWIS, Mark, ss *Great Britain iron hull: modelling corrosion to define storage relative humidity*, presented at "Metal 04: Proceedings of the International Conference on Metals Conservation", Canberra, 4-8 October 2004

Anexo 1

A1.1 Sulfito de Sódio (Na₂SO₃)

Ficha de especificações do sulfito de sódio utilizado (marca Sigma-Aldrich).

Specification Sheet

SIGMA-ALDRICH

Product Name	Sodium sulfite, puriss. p.a., ACS reagent, anhydrous, ≥98.0% (RT)
Product Number	71989
Product Brand	SIAL
CAS Number	7757-83-7
Molecular Weight	126.04
TEST	SPECIFICATION
APPEARANCE (COLOR)	Colorless or White
APPEARANCE (FORM)	Powder or Crystals
REDOX TITRATION	98.0 - 102.0 %
ACS SPECIFICATIONS	CORRESPONDS TO REQUIREMENTS
REMARKS ON ACS	INSOLUBLE MATTER ≤ 0.005%
METAL TRACE ANALYSIS (ICP)	CORRESPONDS TO REQUIREMENTS
ALUMINIUM (ICP)	≤ 5 mg/kg
CALCIUM (ICP)	≤ 50 mg/kg
CADMIUM (ICP)	≤ 5 mg/kg
COBALT (ICP)	≤ 5 mg/kg
CHROMIUM (ICP)	≤ 5 mg/kg
COPPER (ICP)	≤ 5 mg/kg
IRON (ICP)	≤ 5 mg/kg
POTASSIUM (ICP)	≤ 200 mg/kg
MAGNESIUM (ICP)	≤ 20 mg/kg
MANGANESE (ICP)	≤ 5 mg/kg
NICKEL (ICP)	≤ 5 mg/kg
LEAD (ICP)	≤ 5 mg/kg
ZINC (ICP)	≤ 5 mg/kg
ARSENIC TRACES (MHS-AAS)	≤ 0.1 mg/kg
CHLORIDE (CL)	≤ 50 mg/kg
THIOSULFATE (S₂O₃)	≤ 200 mg/kg
ION CHROMATOGRAPHY (NH₄⁺)	≤ 500 mg/kg
RECOMMENDED RETEST PERIOD	24 MONTHS

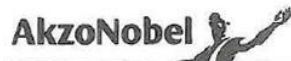
A1.2 Hidróxido de Sódio (NaOH)

Ficha técnica do hidróxido de sódio (marca Eka) utilizado nas dessalinizações.

Eka Pellets™ Facts

Sodium Hydroxide Pellets

Certificate of Analysis



SODIUM HYDROXIDE PELLETS PURUM PA

Customer no: 6604962
Material code: 1003966

Your Order No: 2383 Quantity (kg): 36 x 25 kg
Our Order No: 50259410 Eka Lot No: 120914

			Actual Value	Max	Min
Sodium Hydroxide	NaOH	%	98,6		98,0
Sodium Carbonate	Na ₂ CO ₃	%		0,5	
Chloride	Cl(-)	mg/kg		8	
Silver	Ag	mg/kg		0,3	
Aluminum	Al	mg/kg		5	
Calcium	Ca	mg/kg		10	
Iron	Fe	mg/kg		5	
Nickel	Ni	mg/kg		3	
Lead	Pb	mg/kg		0,4	
Sulphate	SO ₄	mg/kg		7	
Potassium	K	mg/kg		150	
Nitrogen Compounds	N	mg/kg		3	
Phosphate	PO ₄	mg/kg		3	
Silicon Dioxide	SiO ₂	mg/kg		3	

Retest date 24 month from Date of Manufacturing.
Date of Manufacturing = Eka Lotno. (DDMMYY).

Bohus 2014-09-23

Electronically signed by:

Katarina Gulke
replacer for Joakim Söderberg,
Quality Coordinator, Fine Chemicals

C1427132A-1

Akzo Nobel Pulp and Performance Chemicals AB
SE-445 80 Bohus
Sweden

Telephone +46 31 58 70 00
Fax +46 31 58 78 59
www.akzonobel.com/ekafinechemicals

A1.3 Filtro de água (millipore)

Características gerais do sistema Merck Millipore®

Description	
Catalogue Number	TANKMPK01
Description	Vent Filter for PE Tank (Type 2 Water)

Applications	
Application	Advanced protection against airborne contaminants. For Elix® water stored in 30/60/100 PE storage tanks

Packaging Information	
Material Size	1

A1.4 Silicone utilizado para o molde da tampa

Ficha técnica que acompanhava o produto de borracha de silicone utilizado na moldação das tampas.

WACKER

SILICONES

ELASTOSIL®

ELASTOSIL® M 4514

Caucho de silicona RTV-2 / fabricación de moldes

Características

Caucho bicomponente de silicona para el moldeo por colada que vulcaniza a temperatura ambiente y reticula por condensación.

Particularidades

- Excelente fluidez y autodesaireación
- Dureza media (Shore A 25 aprox.)
- Flexibilidad y elasticidad muy altas
- Extraordinaria resistencia al desgarro
- Excelente resistencia a las resinas de poliéster y poliuretano. Durabilidad excepcional de los moldes

Aplicaciones

Masa de moldeo de altas prestaciones, ideal para la reproducción de modelos con detalles pronunciados; especialmente recomendado para procesar resinas de poliéster y de poliuretano.

Procesamiento

En la fabricación demoldes para procesar resinas epoxi y de poliuretano se añadirá un 5% en peso de catalizador T 21 para obtener tiempos de procesamiento y de vulcanización más prolongados, o bien un 5% en peso de T 26 para tiempos más cortos.

Cuando los moldes se fabriquen para procesar otros materiales de reproducción como resinas de poliéster, yeso, hormigón, piedras sintéticas, cera o aleaciones de metal con un punto de fusión bajo se recomienda utilizar el catalizador T 51 para obtener tiempos de procesamiento y de vulcanización más prolongados, y el T 56 para tiempos más cortos. En ambos casos se añadirá el 5% en peso de catalizador.

Propiedades (sin vulcanizar)

Propiedad	Método de ensayo	Unidad	Valor
Color			blanco
Densidad a 23 °C		[g/cm³]	1,26
Viscosidad a 23 °C, agitado	ISO 3219	[mPa s]	35 000

Propiedades (tras añadir un 5 % en peso de catalizador T 51)

Propiedad	Método de ensayo	Unidad	Valor
Viscosidad a 23 °C	ISO 3219	[mPa s]	25 000

Propiedades (caucho vulcanizado)

Propiedad	Método de ensayo	Unidad	Valor
Densidad a 23 °C, en agua	ISO 2781	[g/cm³]	1,25
Dureza Shore A	ISO 868		25
Resistencia al tracción	ISO 37	[N/mm²]	4,5
Alargamiento a la rotura	ISO 37	[%]	450
Resistencia al desgarro progresivo	ASTM D 624 B	[N/mm]	> 25
Contracción lineal		[%]	< 0,4

Tras añadir un 5 % en peso de catalizador T 51, pasados 4 días a 23 °C/50 % de humedad relativa del aire.

Estos datos ofrecen valores orientativos y no deben emplearse para preparar especificaciones.

Los tiempos de procesamiento señalados indican el intervalo transcurrido a 23 °C y una humedad relativa del aire del 50% hasta obtener una viscosidad de 60 000 mPa s, con la que la masa puede colarse aún fácilmente.

Tiempos de procesamiento / - vulcanización

Catalizador [% en peso]	Tiempo de procesamiento [min]	Tiempo de vulcanización [h]
5 % T 21	60 - 90	8 - 10
5 % T 26	20 - 40	4 - 6
5 % T 51	60 - 90	8 - 10
5 % T 56	20 - 40	4 - 6

Les rogamos tengan en cuenta también la información contenida en nuestra ficha titulada «Wacker RTV-2 Caucho de silicona –Procesamiento–».

Nuestro catálogo „ELASTOSIL® M - Masas de moldeo precisión“ les ofrece información más detallada sobre la gama de productos ELASTOSIL® M.

Estabilidad de almacenaje

ELASTOSIL® M 4514 presenta una estabilidad de almacenaje mínima de 12 meses cuando se conserva en los envases originales cerrados herméticamente a una temperatura entre 5 y 30 °C. La fecha límite de utilización de cada lote está indicada en la etiqueta del producto.

Los catalizadores T 21, T 26, T 51 y T 56 pueden conservarse 12 meses como mínimo si se mantiene en los envases originales cerrados herméticamente a una temperatura entre 5 y 25 °C.

Exceder la fecha límite de utilización indicada en la etiqueta no implica necesariamente que el producto se haya estropeado. No obstante, por razones de aseguramiento de la calidad resulta imprescindible que el usuario efectúe ensayos previos de las propiedades relevantes para la aplicación.

Datos sobre seguridad

ELASTOSIL® M 4514 masa de caucho de silicona que reticula por condensación, contiene únicamente componentes que a lo largo de muchos años han demostrado carecer de efectos tóxicos y corrosivos. Por lo tanto, no se considera necesario adoptar medidas especiales de precaución durante el empleo, es decir, basta con observar las normas generales de higiene laboral.

Los catalizadores T 21, T 26, T 51 y T 56 contienen un compuesto tetraorgánico de estaño, son inflamables (puntos de inflamación superiores > 50 °C) y pueden irritar la piel y los ojos, por lo que será necesario tomar medidas de protección.

Las respectivas fichas de seguridad contienen información más detallada. Para solicitar las fichas les rogamos se pongan en contacto con nuestros centros de distribución.

Información adicional

Visite nuestra página web www.wacker.com

Los datos presentados en este folleto corresponden al estado actual de desarrollo. Sin embargo, en cada caso particular, el usuario deberá realizar pruebas cuidadosas de entrada. Nos reservamos el derecho de cambiar la clave característica del producto, ya sea por el progreso técnico o por otro desarrollo ocasionado en la fabricación. Las recomendaciones dadas en este folleto exigen de aquel que las utilice, pruebas y ensayos propios en razón de factores ajenos y especialmente en consideración con la utilización de materias primas de terceros. Nuestras recomendaciones no liberan al usuario de la obligación de comprobar por sí mismo si existe lesión eventual de los derechos de terceros y, en su caso eliminarlos previamente. Las recomendaciones para el uso no constituyen garantía alguna, explícita ni implícita, de la idoneidad del producto para un fin particular.

Sistema de gestión certificado bajo norma
DIN EN ISO 9001
DIN EN ISO 14001

WACKER

y ELASTOSIL® son marcas registradas de Wacker Chemie AG.

Version 3.00 del 04-12-07 sustituye version 2.00 del 01-12-05

Para todas las consultas técnicas de calidad y seguridad sobre el producto, rogamos se dirijan a:

Wacker Chemie AG
WACKER-SILICONES
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, Alemania

www.wacker.com
silicones@wacker.com

A1.5 Kit Chlorid-Test (Aquamerck®)

Ficha técnica que acompanhava o conjunto de análise de cloretos da Aquamerck utilizado.

November 2013

7.7520.0003-xxxxxx0001.msp.

1.11106.0001

**MColorTest™
Chloride Test**

Cl-

1. Method

Titrimetric determination with titration pipette

In nitric solution chloride ions are titrated with mercury(II) nitrate solution against 1,5-diphenylcarbazone as the indicator, forming slightly dissociated mercury(II) chloride in the process. At the titration end-point, excess mercury(II) ions react with the indicator to form a blue-violet complex. The chloride concentration is determined from the consumption of titration solution (mercurimetric determination).

2. Measuring range and number of determinations

Measuring range ¹⁾	Graduation of the titration pipette	Number of determinations ²⁾
2 - 200 mg/l Cl ⁻	2 mg/l Cl ⁻	200 at 170 mg/l Cl ⁻

¹⁾ With 1 full pipette

²⁾ In the case of chloride contents of more than 170 mg/l, the maximum number of determinations possible is lower than 200 (see section 9).

3. Applications

Sample material:

Groundwater, surface water, and seawater (after dilution)
Waters from aquaculture
Drinking water and mineral water
Water for concrete in the construction industry
Industrial water and wastewater
Boiler and boiler feed water, cooling water
Swimming-pool water
Food after appropriate sample pretreatment
Soils and fertilizers after appropriate sample pretreatment

4. Influence of foreign substances

This was checked in solutions containing 150 mg/l Cl⁻. The concentrations of foreign substances usually present in the sample materials stated above as well as those given in the table lie below the limit at which the determination is interfered with.

Concentrations of foreign substances in mg/l			
Br ⁻	Is measured at the same time	Fe ³⁺	100
CO ₃ ²⁻	1000	S ²⁻	1
		SO ₄ ²⁻	50

To avoid the stated interferences see section 6, "Preparation".

5. Reagents and auxiliaries

Please note the warnings on the packaging materials!
The test reagents are stable up to the date stated on the pack when stored closed at +15 to +25 °C.

Package contents:

- 1 bottle of reagent Cl-1 (indicator solution)
- 1 bottle of reagent Cl-2
- 2 bottles of reagent Cl-3 (titration solution)
- 1 graduated 5-ml plastic syringe
- 1 test vessel
- 1 titration pipette
- 1 card with brief instruction

Other reagents:

MColorTest™ Universal indicator strips pH 0 - 14, Cat. No. 109535
Ammonia solution 25 % for analysis EMSURE®, Cat. No. 105432
Nitric acid Titrisol® for 1 mol/l, Cat. No. 109666
tetra-sodium phosphate decahydrate for analysis EMSURE®, Cat. No. 106591
Hydrogen peroxide 30 % H₂O₂ (Perhydro®) for analysis EMSURE®, Cat. No. 107209
Chloride standard solution CertiPUR®, 1000 mg/l Cl⁻, Cat. No. 119897

6. Preparation

- The pH must be within the range 1 - 12.
Adjust, if necessary, with ammonia solution or nitric acid.
- Preparation of the sample to avoid interferences due to iron(III):
Add aqueous, 5% tetra-sodium diphosphate solution and mix (2 drops per 5 ml of sample).
sulfide and sulfite ions:
Add hydrogen peroxide 30% H₂O₂ (Perhydro®) and mix (1 drop of Perhydro® per 10 ml of sample).

7. Procedure

Rinse the test vessel several times with the pretreated sample.		
Pretreated sample (15 - 30 °C)	5 ml	Inject into the test vessel with the syringe.
Reagent Cl-1	2 drops ¹⁾	Add and swirl. The sample generally turns blue in colour.
Reagent Cl-2	dropwise ¹⁾	Add while swirling until the colour changes to yellow.
Place the titration pipette loosely on the open reagent bottle Cl-3. Slowly withdraw the piston of the titration pipette from the lowest position until the lower edge of the black piston seal is level with the zero mark of the scale. (This fills only the dropping tube with titration solution.)		
Remove the titration pipette and briefly wipe the tip of the dropping tube. Then slowly add the titration solution dropwise to the sample while swirling until its color changes from yellow to blue-violet. Shortly before the color changes wait a few seconds after adding each drop.		
Read off the result in mg/l from the scale of the titration pipette at the lower edge of the black piston seal.		

¹⁾ Hold the bottle vertically while adding the reagent!

Notes on the measurement:

- While filling the titration pipette, it must not be screwed tightly on the reagent bottle!
- After the analysis inject any titration solution still remaining in the pipette back into the reagent bottle Cl-3 and close the reagent bottle tightly using the pipette instead of the screw cap.

8. Method control

To check test reagents, measurement device, and handling:

Dilute the chloride standard solution with distilled water to 150 mg/l Cl⁻ and analyze as described in section 7.

Additional notes see under www.qa-test-kits.com.

9. Notes

- Reclose the reagent bottles immediately after use.
- Store the reagent bottle Cl-3 (titration solution) with the titration pipette firmly attached lying flat in the corresponding depression in the pack.
- Rinse the test vessel and the syringe with distilled water only.
- In titrimetric determinations the consumption of titration solution is dependent on the concentration of the substance to be determined. The quantities of indicator and titration solution contained in the reagent bottles have been calculated to suffice for 200 determinations each of 170 mg/l Cl⁻. The following applies for other chloride contents:

Chloride content mg/l	Number of determinations	Indicator solution	Titration solution
2 - 170	200	Is used up completely	A remainder is left over.
>170	<200	A remainder is left over.	Is not sufficient for 200 determinations

- The contents of the test vessel as well as the test reagents must not be run off with the wastewater!
Information on disposal can be obtained at www.disposal-test-kits.com.

Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany,
Tel. +49(0)6151 72-3440
www.arielytical-test-kits.com

EMD Millipore Corporation, 290 Concord Road,
Billerica, MA 01821, USA, Tel. +1-978-715-4321

A1.6 Condutivímetro

O aparelho utilizado foi um Precision Meter PM 2000 da IMO®. Abaixo resumem-se os dados técnicos.

Conductivity measurement

Measuring range:

0 - 99,99 μS / 999,9 μS / 9999 μS / 99,99 mS / 999,9 mS

Accuracy: up to 200mS: <2% or 8 digit

up to 500mS: <4% or 5 digit

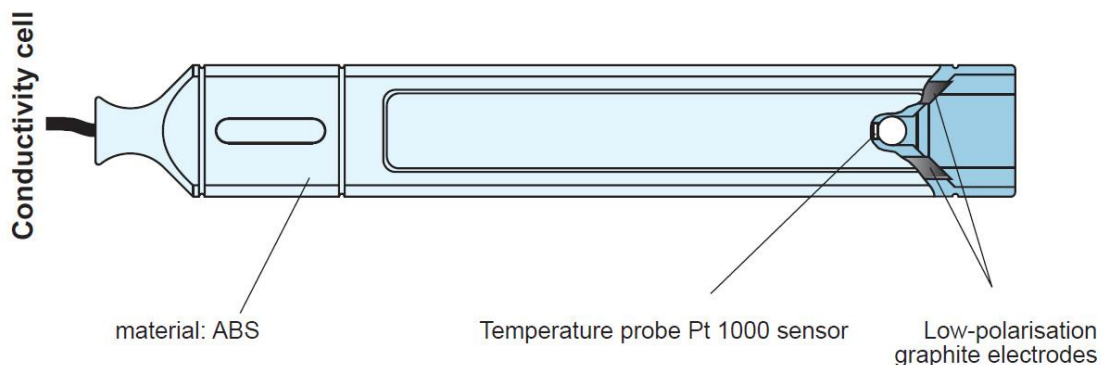
The measuring frequency is automatically adapted to conductivity (approx. 20 Hz to 110 kHz)

Temp. coeff. adjustable 0 - 3,9%

(standard setting 2,2%)

(natural waters)

PROBE DESCRIPTION



A1.7 Cromatografia Iônica

A cromatografia iônica realizou-se num equipamento Dionex ICS-3000 com Colunas Thermo: Ionpac As9-HC, detector de condutividade, eluente a 9 mM Na_2CO_3 1,0 ml/min e a 25 °C

As amostras foram analisadas sem diluição e após filtração. A determinação foi feita por calibração externa de cloreto em função da altura de pico (gama 5 mg/l a 50 mg/l). Os padrões foram preparados em água ultrapura.

A1.8 Microscopia Ótica

A microscopia ótica foi realizada com o microscópio Leica DMI5000M, no CENIMAT/I3N-FCT-UNL. Este está acoplado a um computador com o programa LAS V2.6, com a funcionalidade de multifoco, que permite a obtenção de imagens pouco planas. Permite igualmente uma análise *in situ* sem preparação prévia de amostra, mesmo em pequenas áreas preparadas sem a necessidade de seccionamento de amostras.

A1.9 Sensor de Humidade Relativa

Na figura A1.1, mostra-se parte da ficha técnica que acompanhava o sensor de humidade (HIH 3610).

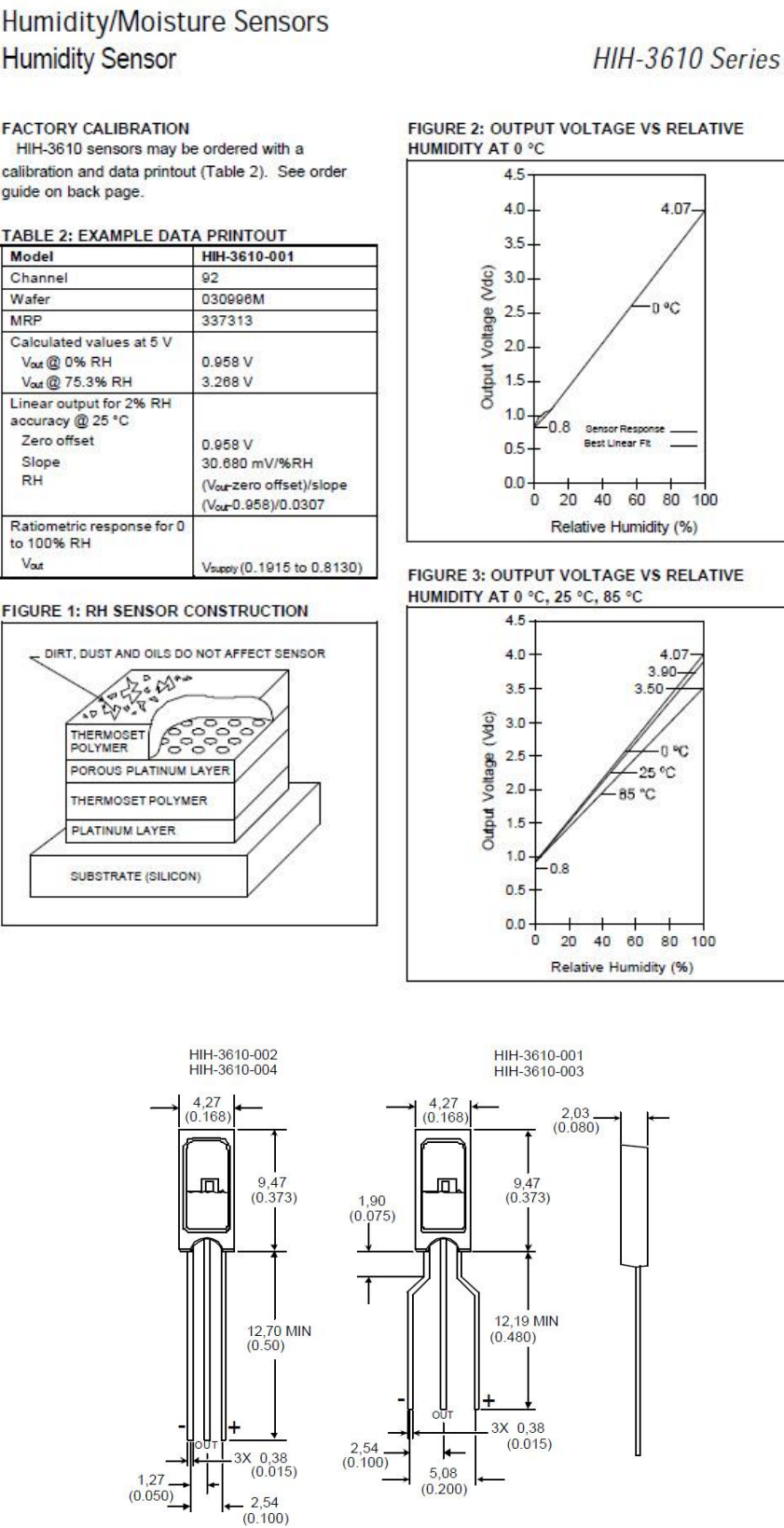


Figura A1.1 – Esquema das dimensões do Humidity Sensor.

A1.10 Seringas de alimentação (100 ml) e de recolha de amostras (2,5 ml)

Informação disponível na embalagem que acompanhava o produto.



Fabricado em Itália

A1.11 Análise por SEM/EDS ao filme esbranquiçado

Relatórios das análises de SEM-EDS para 2 das regiões analisadas.

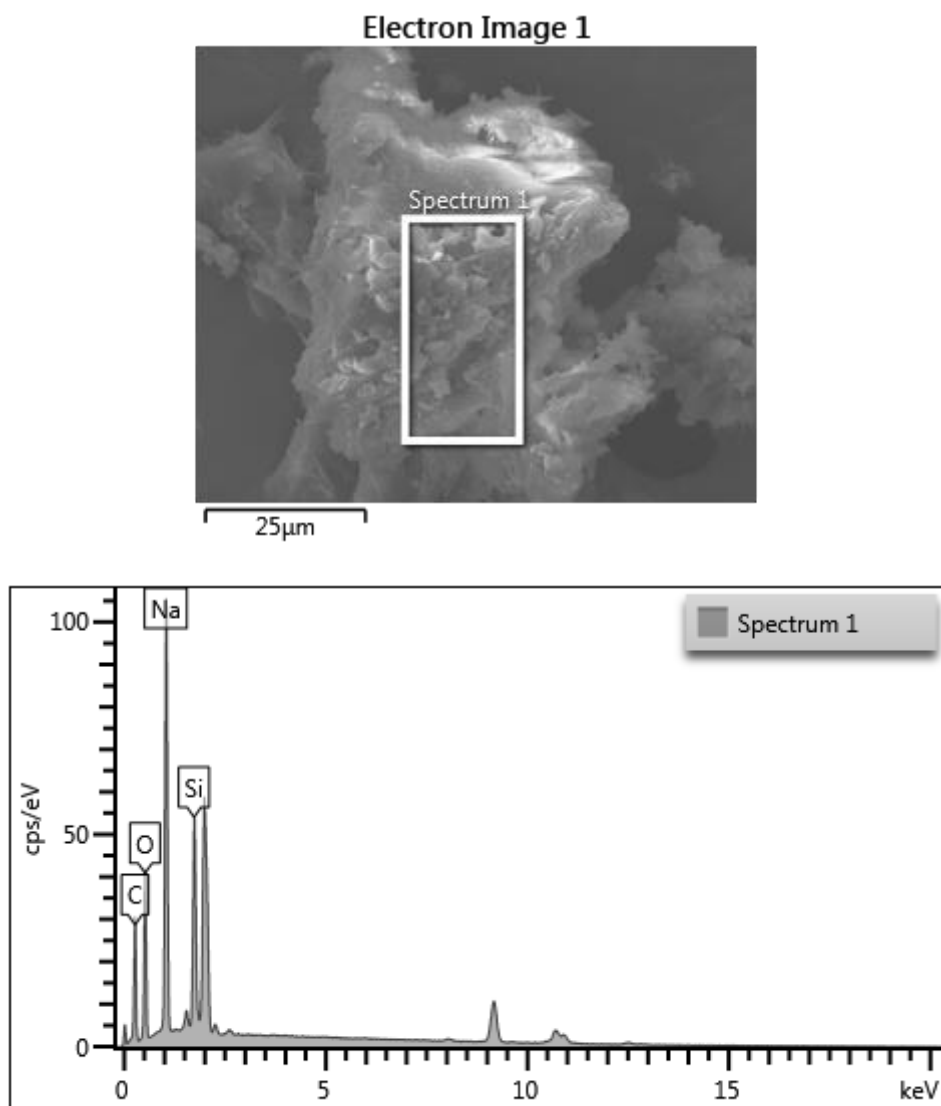


Figura A1.2 – Imagem (acima) e espectro de raios X correspondente à região analisada por SEM-EDS.

Tabela A1.1 – Resultados das análises por SEM-EDS respeitantes ao espectro de raios X exibido acima.

Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %	Standard Label	Factory Standard
C	K series	5.25	0.05248	38.29	0.27	50.36	C Vit	Yes
O	K series	13.61	0.04580	28.25	0.21	27.89	SiO2	Yes
Na	K series	18.26	0.07706	23.48	0.14	16.13	Albite	Yes
Si	K series	6.24	0.04942	9.97	0.07	5.61	SiO2	Yes
Total:				100.00		100.00		

Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %	Standard Label	Factory Standard
C	K series	5.25	0.05248	38.29	0.27	50.36	C Vit	Yes
O	K series	13.61	0.04580	28.25	0.21	27.89	SiO2	Yes
Na	K series	18.26	0.07706	23.48	0.14	16.13	Albite	Yes
Si	K series	6.24	0.04942	9.97	0.07	5.61	SiO2	Yes
Total:				100.00		100.00		

Electron Image 2

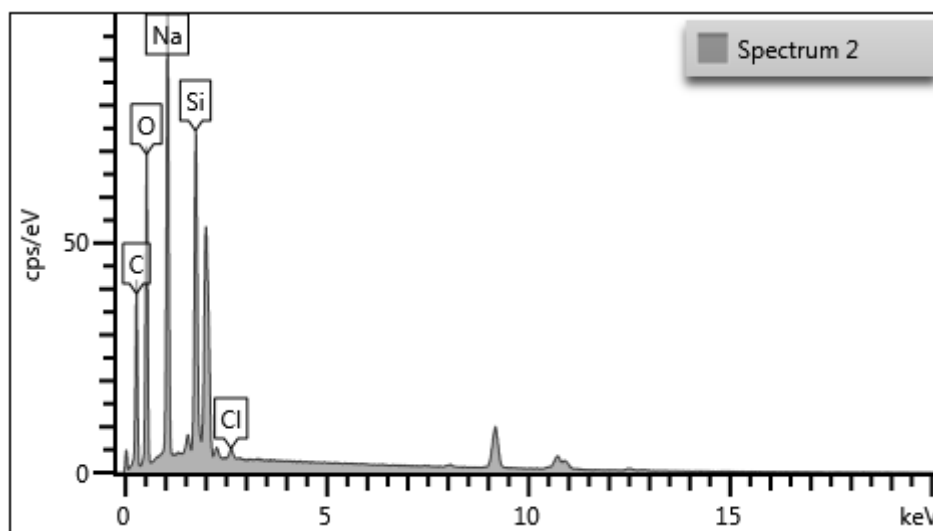
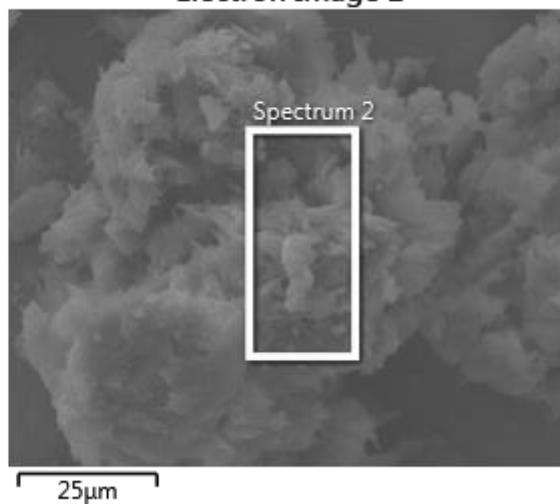


Figura A1.3 – Imagem (acima) e espectro de raios X correspondente à região analisada por SEM-EDS.

Tabela A1.2 – Resultados das análises por SEM-EDS respeitantes ao espectro de raios X exibido acima.

Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %	Standard Label	Factory Standard
C	K series	7.46	0.07457	37.58	0.23	48.73	C Vit	Yes
O	K series	23.52	0.07916	34.67	0.18	33.75	SiO2	Yes
Na	K series	17.27	0.07290	17.64	0.10	11.95	Albite	Yes
Si	K series	8.57	0.06793	9.77	0.06	5.42	SiO2	Yes
Cl	K series	0.30	0.00263	0.33	0.02	0.14	NaCl	Yes
Total:				100.00		100.00		

Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %	Standard Label	Factory Standard
C	K series	7.46	0.07457	37.58	0.23	48.73	C Vit	Yes
O	K series	23.52	0.07916	34.67	0.18	33.75	SiO2	Yes
Na	K series	17.27	0.07290	17.64	0.10	11.95	Albite	Yes
Si	K series	8.57	0.06793	9.77	0.06	5.42	SiO2	Yes
Cl	K series	0.30	0.00263	0.33	0.02	0.14	NaCl	Yes
Total:				100.00		100.00		

Anexo 2

Tabelas com os dados relativos à preparação de soluções (Tabela A2.1), resultados das análises efetuadas às soluções (Tabela A2.2 a A2.4).

Tabela A2.1 – Relação entre quantidade de água desionizada e dos solutos NaOH e Na₂SO₃

	NaOH	Na ₂ SO ₃	Água desionizada
	20 g	63 g	1 l
Dessalinização A1	6 g	18,9 g	300 ml
Dessalinização A2	5 g	15,75 g	250 ml

Tabela A2.2 – Evolução da concentração de cloretos em mg/l, de amostras retiradas da dessalinização A1, analisadas pelo kit Chlorid-Test

Banho 1				
Data	Temperatura ambiente (°C)	Temperatura da solução(°C)	Toma	Cloretos (mg/l)
11/03/2015	-	-	A1.0	0
18/03/2015	19	60	A1.1	5
24/03/2015	18	61	A1.2	7
13/04/2015	22	22	A1.3	8
17/04/2015	22	65	A1.4	10

Tabela A2.3 – Evolução da concentração de cloretos em mg/l, de amostras retiradas da dessalinização A2 (Banho 1 e 2), analisadas pelo kit Chlorid-Test

Banho 1				
Data	Temperatura ambiente (°C)	Temperatura da solução(°C)	Toma	Cloretos (mg/l)
04/05/2015	-	-	A2.0	4
11/05/2015	25	65	A2.1	35
18/05/2015	27	58	A2.2	40
25/05/2015	28	63	A2.3	40
01/06/2015	27	63	A2.4	40
Banho 2				
Data	Temperatura ambiente (°C)	Temperatura da solução(°C)	Toma	Cloretos (mg/l)
23/06/2015	-	-	A2b.0	4
01/07/2015	28	63	A2b.1	10
07/07/2015	27	65	A2b.2	14
14/07/2015	28	60	A2b.3	20
22/07/2015	27	55	A2b.4	20

Tabela A2.4 – Concentração total de cloretos extraídos no primeiro e segundo banho das soluções B após 43 e 35 dias, respetivamente, imersos na estufa a 60 °C

Dessalinização B		
Solução B1		
Peso da amostra	38,58	g
Duração do Banho 1	43	dias
Volume do banho	100	ml
Total de concentração de cloretos	38,3	mg/l
Cl / Fe (mg/kg)	99,27	mg/kg
Duração do Banho 2	35	dias
Volume do banho	100	ml
Total de concentração de cloretos	0,5	mg/l
Cl / Fe (mg/kg)	1,30	mg/kg
Solução B2		
Peso da amostra	37,92	g
Duração do Banho 1	43	dias
Volume do banho	100	ml
Total de concentração de cloretos	11,4	mg/l
Cl / Fe (mg/kg)	30,07	mg/kg
Duração do Banho 2	35	dias
Volume do banho	100	ml
Total de concentração de cloretos	2,6	mg/l
Cl / Fe (mg/kg)	6,86	mg/kg
Solução B3		
Peso da amostra	39,49	g
Duração do Banho 1	43	dias
Volume do banho	100	ml
Total de concentração de cloretos	≈0	mg/l
Cl / Fe (mg/kg)	≈0	mg/kg
Duração do Banho 2	35	dias
Volume do banho	100	ml
Total de concentração de cloretos	≈0	mg/l
Cl / Fe (mg/kg)	≈0	mg/kg
Solução B4		
Peso da amostra	39,13	g
Duração do Banho 1	43	dias
Volume do banho	100	ml
Total de concentração de cloretos	22	mg/l
Cl / Fe (mg/kg)	56,22	mg/kg

Duração do Banho 2	35 dias
Volume do banho	100 ml
Total de concentração de cloretos	1,6 mg/l
Cl / Fe (mg/kg)	4,09 mg/kg

Tabela A2.5 – Duração do banho em água destilada: do objeto 1 após a dessalinização A; do objeto 4 após primeira e segunda dessalinização (B); dos provetes 1, 2, 3 e 4 da cavilha, após serem submetidos às diferentes soluções (dessalinização C)

Banho em água desionizada				
Amostra sujeita à solução	Banho	Data	Duração	pH
A1		17/04/2015	3 horas	10
		20/04/2015	5 horas	9,05
		21/04/2015	1 hora	9,41
		22/04/2015	4 horas	7,09
A2	1º Banho	23/06/2015	5 horas	7
	2º Banho	23/07/2015	1h20	9
		24/07/2015	2 horas	8
		24/07/2015	4 horas	7
B1	1º Banho	11/09/2015	1 hora	7
B2		11/09/2015	1h10	7
B3		11/09/2015	1h30	7
B4		11/09/2015	1h50	7

Tabelas com os dados relativos à duração da passagem por água destilada depois de cada dessalinização (Tabela A2.5), dos valores de pH depois de cada adição de componentes durante o teste Chlorid-Test (Tabela A2.6) e das quantidades de Cl⁻ (teóricas) de cada soluto (Tabela 2.7).

Tabela A2.6 – Valores do pH da solução ao longo da adição dos diferentes componentes do kit Chlorid-Test

kit Chlorid-Test	
Composto adicionado	pH
Amostra pura	14
Solução de Ácido Bórico	~8
Após 10 minutos	8 ~ 9
Ácido Nítrico	5 ~ 3
Indicador 1,5-Diphenylcarbazone	~3
Titulante de Nitrato de Mercúrio (II)	≥3

Tabela A2.7 – Quantidade de íons Cl^- adicionados por cada soluto em 100 ml de solução de sulfito alcalino

Volume da solução (aproximado)	100 ml	0,1 l
NaOH		
NaOH adicionado	6 g	
NaOH da EKA (Cod 101516)	8 mg/kg	0,008 mg/g
massa de Cl^- adicionados pelo NaOH	0,048 mg	
Concentração de Cl^- adicionados pelo NaOH	0,48 mg/l	
Na₂SO₃		
Na ₂ SO ₃ adicionado	18,92 g	
Na ₂ SO ₃ da Sigma-Aldrich (Cod 101214895)	50 mg/kg	0,05 mg/g
massa de Cl^- adicionados pelo Na ₂ SO ₃	0,946 mg	
Concentração de Cl^- adicionados pelo Na ₂ SO ₃	9,46 mg/l	

Anexo 3

A3.1 Escavação Rampa dos Escaleres – recolha das amostras (cavilha)

Imagens da cavilha ainda no local de recolha (obras em curso destinadas às novas instalações da Fundação EDP na Rampa dos Escaleres da Real Cordoaria) (Figura A3.1).



Figura A3.1 – Cavilha recolhida (catalogada como B26) no local de recolha ainda na madeira.

A3.2 Montagem A - Acessórios

Imagens dos acessórios e procedimentos praticados na elaboração das tampas e suportes para a Montagem A (Fig. A3.2 a A3.5).



Figura A3.2 – Preparação do molde de borracha de silicone para reprodução da tampa para selar o recipiente da primeira montagem (dessalinização A1 e A2).



Figura A3.3 – Método adotado para posterior colocação da tampa no copo: copo com o tamanho desejado, segurado por uma coluna sobre a borracha em cura.



Figura A3.4 – Tampa vulcanizada para selagem do copo com dois furos para encaixe de um termómetro e coluna de condensação.

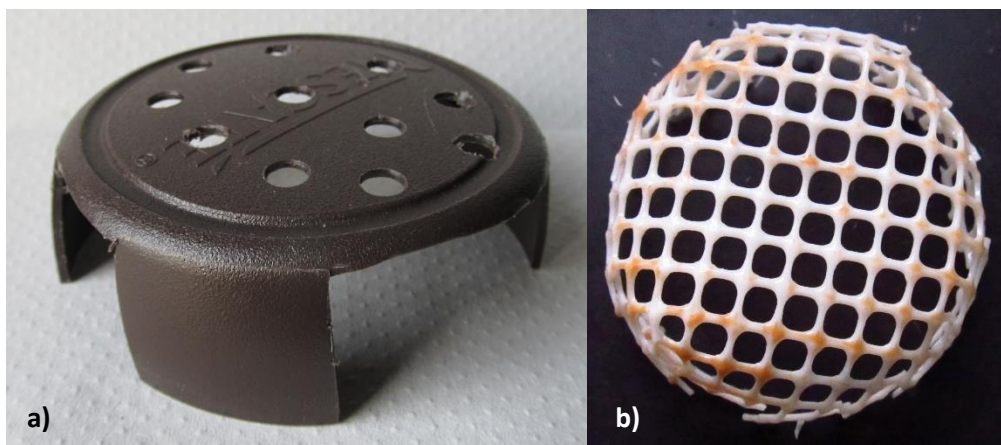


Figura A3.5 – Bases plásticas utilizadas como separador do agitador magnético do objeto imerso: a) adaptada de uma tampa de café (polipropileno) e b) rede.

A3.3 Medição de cloretos – Chlorid-Test

Imagens dos acessórios e procedimentos praticados na análise dos cloretos com o kit Chlorid-Test (Fig. A3.6 a A3.9).



Figura A3.6 – Kit Chlorid-Test da Aquamerck®: Cl-1 1,5-Diphenylcarbazone, Cl-2 Ácido Nítrico e Cl-3 solução titulante de nitrato de mercúrio (II).



Figura A3.7 – Armazenamento das tomadas das soluções para análise.

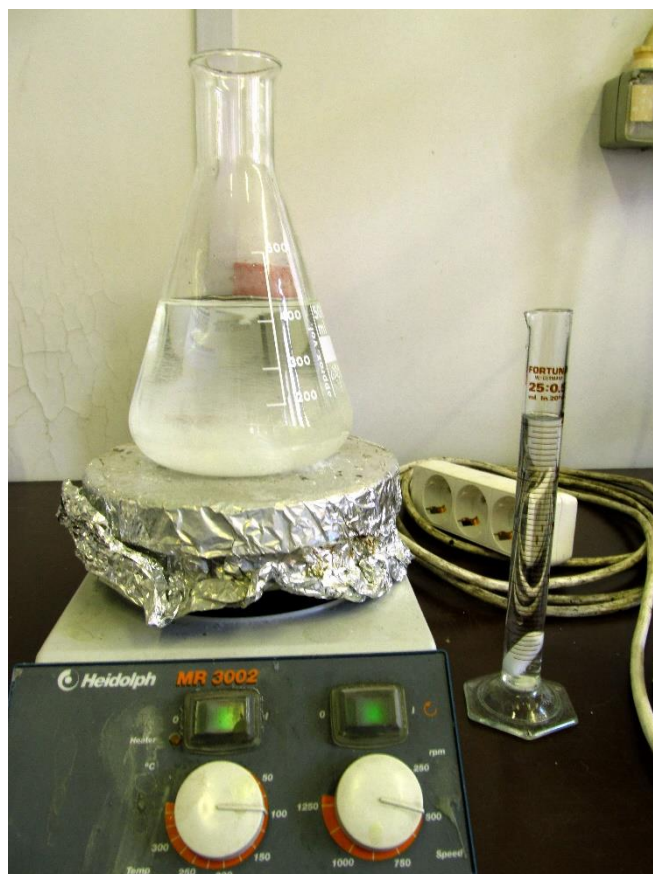


Figura A3.8 – Preparação da solução de ácido bórico, com adição de soda cáustica a 10% até o pH atingir os 7 valores.

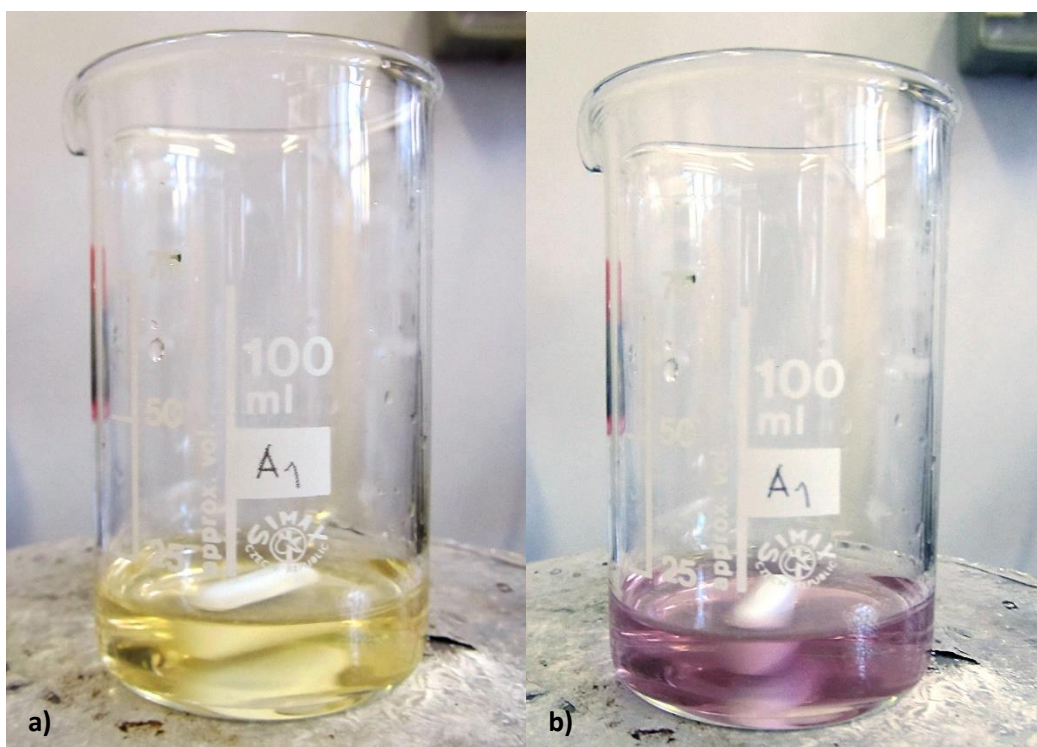


Figura A3.9 – Aspetto da coloração da solução a) após adição de ácido nítrico e b) após titular nitrato de mercúrio (II).

A3.4 Medição de cloretos – Condutivímetro

Imagens equipamento utilizado para a medição da condutividade das soluções (Fig. A3.10).



Figura A3.10 – Aparelho medidor de condutividade, Precision Meter PM 2000 da IMO®.

A3.5 Solução de NaOH da Eka e da PANREAC

Imagem da montagem das soluções de NaOH, respeitantes a dois fornecedores diferentes (Fig. A3.11), que serviram para testar o possível efeito da qualidade do sal na formação da película branca observada em algumas das soluções alcalinas na dessalinização.



Figura A3.11 – Soluções de água desionizada e 0,5M de NaOH da Eka, utilizada nas dessalinizações, e da PANREAC (qualidade ICS-PA ISSO) para comparação.